

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANOL A
CICLOHEXANONA CON CATALIZADORES DE COBRE

TESIS DOCTORAL DE:

ERNESTO SIMÓN CAMACHO

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

**ARTURO ROMERO SALVADOR Y
AURORA SANTOS LÓPEZ**

Madrid, 2013

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANOL A
CICLOHEXANONA CON CATALIZADORES DE
COBRE

MEMORIA

Para optar al grado de

DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA
con Mención Doctor Europeo

ERNESTO SIMÓN CAMACHO

Madrid

El Dr. Arturo Romero Salvador y la Dra. Aurora Santos López, Catedráticos de Ingeniería Química, afirman haber dirigido el trabajo recogido en la presente Memoria titulada "*Deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona con catalizadores de cobre*", que ha sido realizado en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, siendo subvencionado por varios proyectos concedidos por instituciones públicas, y que, a su juicio, reúne los requisitos de originalidad y rigor científico necesarios para ser presentada como Tesis Doctoral.

Vº. Bº. de los Directores de la Tesis

Prof. Dr. Arturo Romero Salvador

Prof. Dra. Aurora Santos López

El Doctorando
D. Ernesto Simón Camacho

A mis padres y a Bea

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer en primer lugar al Dr. D. Arturo Romero y a la Dra. Dña. Aurora Santos la oportunidad que me han brindado de poder realizar esta Tesis bajo su dirección. Sólo tengo palabras de gratitud por este periodo junto a ellos en el grupo de investigación, el cual ha sido muy enriquecedor a nivel profesional y también personal.

Por supuesto, quiero agradecer a todos los miembros del grupo de investigación su gran ayuda, amistad y comprensión. Querría hacer una mención especial a la Dra. Dña. Juana María Rosas por la gran ayuda aportada en esta Tesis en la caracterización de los catalizadores. A los Máster en ciencias D. Fernando Pardo y D. David Lorenzo por su colaboración en los trabajos experimentales. A D. José Antonio Timón por todo el trabajo técnico. Al Dr. D. Pedro Yustos, Dra. Dña. Gema Ruiz y D. Daniel Escrig por sus aportaciones.

De un modo especial quisiera expresar mi gratitud al Dr. D. Sergio Rodríguez, con quien compartí los primeros momentos en el laboratorio, y por supuesto, al Dr. D. Fernando Vicente, predecesor en doctorarse y al que me ha unido una gran amistad durante este periodo dentro y fuera de la 'cancha'. A Dña. María Pilar Pico por su interés en la Tesis y gran ayuda prestada. Y a todos y cada uno de los compañeros de laboratorio, Elena de la Parra, Pilar Cércos, Elena González, Fran, Carlos, Ángel, Antonio, Juan Ramón, Andrés, Marta, Lucía, Macarena, Eva y a los que haya podido olvidar. La experiencia con todos ellos ha sido un factor relevante en la realización de la Tesis.

Durante la tesis he realizado una estancia en Alemania, que ha sido muy enriquecedora a nivel profesional. Por ello, me gustaría agradecer a toda la gente con la que coincidí en el centro de investigación y, de manera especial, al Dr. D. Peter Pfeifer (Karlsruhe Institute of Technology, Institute for Micro Process Engineering).

A toda la gente del departamento de Ingeniería Química que he tenido la satisfacción de conocer y me ha ayudado de una u otra forma: al Dr. D. Miguel Ladero y sus 'chicos', Miguelito, Juan José Tamayo (¡ánimo que eres el siguiente!), Laura, Souto, Javi Calzada, Jesús y un largo etcétera; al Dr. D. José Manuel Aragón y toda la 'tropa' de la ISA, a Inma, a Goyo y Toledo, y un largo etcétera.

A todo el personal de los Centros de Ayuda a la Investigación (CAIS) de la UCM en los que he realizado análisis, por el trato recibido, la ayuda y formación en los mismos.

Finalmente agradecer a UBE Corporation Europe el apoyo recibido y a Süd-Chemie A.G. por el suministro de catalizadores.

A todos, ¡Muchas Gracias!

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación a través de los proyectos de investigación CTM2006-00317 y PET2008-0130. Además me gustaría agradecer al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte la subvención concedida para la realización de la estancia investigadora (MHE2011-00052).

Sin estas financiaciones no habría sido posible realizar esta Tesis Doctoral.

ÍNDICE GENERAL

SUMMARY	XIV
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1. <u>Producción de ϵ-caprolactama</u>	3
1.1.1. <i>Proceso clásico: ϵ-caprolactama a partir ciclohexanona oxima</i>	4
1.1.1.1. <i>Producción de ciclohexanona</i>	5
1.1.1.2. <i>Formación de la ciclohexanona oxima con hidroxilamina</i>	7
1.1.1.3. <i>Transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima a ϵ-caprolactama</i>	8
1.1.1.4. <i>Producción de hidroxilamina.</i>	9
1.1.2. <i>Alternativas a la ruta clásica de producción de ϵ-caprolactama</i>	9
1.1.3. <i>Aplicaciones de la ϵ-caprolactama</i>	10
1.1.4. <i>Impurezas de la ϵ-caprolactama</i>	10
1.2. <u>Deshidrogenación de ciclohexanol</u>	12
1.2.1. <i>Catalizadores de alta temperatura</i>	14
1.2.2. <i>Catalizadores de baja temperatura</i>	17
1.2.3. <i>Estudios cinéticos de la deshidrogenación del ciclohexanol a ciclohexanona</i>	20
1.2.4. <i>Estudios de la estabilidad del catalizador en la deshidrogenación del ciclohexanol a ciclohexanona</i>	23
CAPÍTULO 2: OBJETO DEL TRABAJO/SCOPE OF THE Ph.D. PROJECT	27
CAPÍTULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL Y EQUIPOS UTILIZADOS	30
3.1. Materiales y Reactivos	31
3.2. Catalizadores	33
3.3. Actividad Catalítica	34
3.3.1. <i>Equipo y procedimiento experimental</i>	34
3.4. Métodos de análisis	38
3.4.1. <i>Cromatografía de GC/FID</i>	39
3.4.2. <i>Cromatografía de GC/MS</i>	43
3.4.3. <i>Determinación de agua mediante valoración de Karl-Fisher</i>	51
3.5. Técnicas de caracterización de los catalizadores ensayados y equipos utilizados	52
3.5.1. <i>Adsorción-desorción con N_2 a 77K</i>	52
3.5.2. <i>Difracción de rayos X</i>	54
3.5.3. <i>Análisis del contenido en carbono</i>	54
3.5.4. <i>Desorción térmica programada de NH_3</i>	55
3.5.6. <i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X</i>	55

3.5.6. Espectroscopía de infrarrojos de transformada de Fourier	56
3.5.7. Microscopía electrónica de barrido	56
3.5.8. Resonancia magnética nuclear de ¹³ C en estado sólido	56
3.5.9. Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial	57
3.5.10. Químisorción de N ₂ O	57
3.5.11. Dinamometría	58
3.5.12. Microscopía electrónica de transmisión	58
3.5.13. Análisis elemental de hidrogeno	58
CAPÍTULO 4: RESULTADOS	59
ARTÍCULO 1: Comparative dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone with commercial copper catalysts: Catalytic activity and impurities formed	60
ARTÍCULO 2: Study of the deactivation of copper-based catalysts for dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone	71
ARTÍCULO 3: Phenol Production Kinetic Model in the Cyclohexanol Dehydrogenation Process	81
ARTÍCULO 4: Kinetic model of 2-cyclohexenone formation from cyclohexanol and 2-cyclohexenol dehydrogenation	89
ARTÍCULO 5: Coke formation in copper catalyst during cyclohexanol dehydrogenation: kinetic deactivation model and catalyst characterization	99
CAPÍTULO 5: DISCUSIÓN INTEGRADORA	110
5.1. Selección del Catalizador: actividad y selectividad	112
5.1.1. Deshidrogenación de ciclohexanol con catalizadores de cobre	114
5.1.2.1. <i>Caracterización de los catalizadores antes de su uso en la reacción de deshidrogenación</i>	115
5.1.2.2. <i>Actividad Catalítica</i>	117
5.1.2.3. <i>Impurezas de deshidratación</i>	119
5.1.2.4 <i>Impurezas de deshidrogenación</i>	123
5.2. Selección del catalizador: Estabilidad de los catalizadores con el tiempo de reacción (tos)	127
5.2.1. Caracterización de los catalizadores usados en reacción	128
5.2.1.1. <i>Evolución de la dispersión y tamaño de los cristales de Cu con el tos</i>	128
5.2.1.2. <i>Evolución del contenido en carbono con el tos</i>	130
5.2.1.3. <i>Evolución del área superficial y el volumen de poros con el tos</i>	133
5.2.1.4. <i>Pérdida de resistencia mecánica con el tos</i>	133

5.2.1.5. <i>Evolución de las impurezas con el tos</i>	134
5.2.1.6. <i>Regeneración de los catalizadores y actividad en reuso</i>	134
5.3. <u>Modelo cinético de la reacción principal</u>	136
5.3.1. <i>Estudio termodinámico de la reacción principal</i>	138
5.3.1.1. <i>Cálculo de la entalpía de reacción</i>	138
5.3.1.2. <i>Cálculo de la constante de equilibrio</i>	138
5.3.1.3. <i>Cálculo de la conversión de equilibrio</i>	139
5.3.2. <i>Modelo cinético de la reacción principal</i>	141
5.4. <u>Modelo cinético de la formación de fenol</u>	144
5.5. <u>Modelo Cinético de la Formación de 2-Ciclohexenona</u>	147
5.5.1. Esquema de reacción	149
5.5.2. Discriminación del modelo cinético	155
5.6. <u>Modelo cinético de desactivación de la reacción principal</u>	160
5.6.1. Disminución de la conversión de ciclohexanol con el tos	160
5.6.2. Formación de coque	162
5.6.3. <i>Influencia de la reacción en las propiedades físico-químicas del catalizador</i>	164
5.6.3.1. <i>Análisis de la estructura y naturaleza de los depósitos de coque</i>	165
5.6.4. Modelo cinético de desactivación	166
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES/CONCLUSIONS	171
CAPÍTULO 7: NOMENCLATURA	181
CAPÍTULO 6: BIBLIOGRAFÍA	186

SUMMARY

Catalytic dehydrogenation of cyclohexanol to produce cyclohexanone is an important industrial process especially in producing ϵ -caprolactam. Most cyclohexanone is made from cyclohexane. Cyclohexanone is distilled from the cyclohexanol/cyclohexanone mixture from cyclohexane oxidation and then the cyclohexanol portion is catalytically dehydrogenated at 200-450 °C and atmospheric pressure over Cu and ZnO catalysts.

This Ph.D. thesis has investigated the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone with copper based catalysts. The copper based catalysts used at low temperature (in the range of 200-300 °C) have been evaluated in terms of catalytic activity, selectivity to cyclohexanone, byproducts and stability with time on stream and spatial time, with the objective of improving the performance of catalysts commonly used in industrial plants that operate at high temperature (ZnO-CaO catalysts). At low temperature the impurities formation and the material and energetic costs are less than at high temperature. The main drawback is the minor conversion reached due to thermodynamic limitations of the reaction.

This thesis has focused on the following scopes:

- i. Selection of catalyst, evaluating the activity and selectivity to cyclohexanone. In this study, the influence of the properties of the catalyst in the results obtained were analyzed. Three commercial copper catalysts, such as Cu-Cr-Al, Cu-Cr and Cu-Zn, were tested. Impurities from side reactions of dehydration and dehydrogenation were also identified and quantified by GC/MS. The main results have been published in *“Comparative dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone with commercial copper catalysts: Catalytic activity and impurities formed, Arturo Romero, Aurora Santos, Daniel Escrig and Ernesto Simon, Applied Catalysis A: General 392 (2011) 19-27”*. High activity was confirmed by copper-based catalysts under the operating conditions, concerning the size and dispersion of the copper specie (Cu^+ and Cu^0). It was also found that catalysts with Al and Cr exhibit higher dehydration capacity, being cyclohexene the main impurity obtained. For a given cyclohexanone yield the impurities from dehydrogenation reactions showed similar trends for the three catalysts tested. Phenol was the main impurity obtained by dehydrogenation.

- ii. Selection of the catalyst evaluating the stability of Cu-Cr and Cu-Zn catalysts with the progress of the reaction. In this case, the catalyst activity and the modification of the properties of the catalysts at high time on stream and conditions of use have been studied. The main results were published in *“Study of the deactivation of copper-based catalysts for dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone, Ernesto Simon, Juana Maria Rosas, Aurora Santos and Arturo Romero, Catalysis Today 187 (2012) 150– 158”*. A slow deactivation of the catalysts was observed during the reaction and high yield to cyclohexanone was obtained with both catalysts. X-ray diffraction and scanning electron microscopy evidenced the presence of coke deposited. While, the simultaneous decrease of the relative copper concentration and the increase of the carbon concentration (determined by XPS analysis) suggest that coke deposition takes places preferentially over the copper active sites. Therefore, the main causes of the activity loss are associated to the coke deposition over the copper active sites and the increase of the copper metallic crystallite size. The regeneration catalyst process consisted in the carbon burn-off followed by the copper oxide reduction in hydrogen flow was only successful for Cu-Zn catalyst.
- iii. Kinetic model dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone using Cu-Zn catalyst selected in a previous works, in which variables as temperature and concentration of reactants and products were included. In this study was also determined the kinetic model of the formation of phenol, the main impurity cyclohexanol dehydrogenation process. The main results have been published in *“Phenol Production Kinetic Model in the Cyclohexanol Dehydrogenation Process, Arturo Romero, Aurora Santos, Gema Ruiz and Ernesto Simon, Industrial & Engineering Chemistry Research, 50 (2011) 8498– 8504”*. Weak adsorption of hydrogen on the copper catalyst was confirmed. Different reaction pathways for phenol formation were studied. The results suggested that phenol is obtained from cyclohexanone. This model was validated by the study of the reaction with pure cyclohexanone.
- iv. Kinetic model of the formation of 2-cyclohexenone (including reaction scheme and the kinetic parameters), impurity in the cyclohexanol dehydrogenation process and product in 2-cyclohexenol dehydrogenation process. 2-Cyclohexenol used to be an impurity contained in commercial cyclohexanol. The presence of this impurity severely affects the quality of the cyclohexanone in the manufacturing process of polyamides. The main results have been published in *“Kinetic model of 2-cyclohexenone formation*

from cyclohexanol and 2-cyclohexenol dehydrogenation, Ernesto Simón, Fernando Pardo, David Lorenzo, Aurora Santos and Arturo Romero, *Chemical Engineering Journal* 192 (2012) 129–137''. It was found that 2-cyclohexenol quickly produces 2-cyclohexenone and other dehydration impurities, and 2-cyclohexenone rapidly reverts to cyclohexanone in the presence of hydrogen. Phenol formed from high amounts of cyclohexanone and hydrogen is mainly produced by the direct reaction of cyclohexanone. In the caprolactam manufacturing process, cyclohexanone is mostly produced by cyclohexanol dehydrogenation. Using Cu–Zn catalysts, as in this study, phenol is obtained as the main impurity, at high concentrations and formed from cyclohexanone. However, 2-cyclohexenone was also found as a dehydrogenation impurity. Therefore, 2-cyclohexenone can be produced from cyclohexanone or 2-cyclohexenol. In turn, phenol can originate directly from cyclohexanone dehydrogenation or from 2-cyclohexenone dehydrogenation in a serial reaction process.

- v. Deactivation kinetics model of the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone, describing time on stream and space–time dependent. Variables as concentrations of reactants and products were included in the model. Activity and the content of coke were determined and the residual activity has been linked to the composition of the system. The effect of deactivation on the catalyst properties has been also studied. The main results have been included in ``Coke formation in copper catalyst during cyclohexanol dehydrogenation: kinetic deactivation model and catalyst characterization, Ernesto Simón, Juana Maria Rosas, Aurora Santos and Arturo Romero *Chemical Engineering Journal*, 214 (2013) 119–128''. Pseudo steady state cyclohexanol conversions and residual coke content constants were reached. The coke content increased as the cyclohexanone content in the reaction media did, meanwhile coke content was lower when hydrogen concentration was increased. Several deactivation rate equations were tested as a function of the feed composition and the residual activity. The corresponding kinetic parameters were estimated. The cyclohexanol conversion was predicted by coupling the reaction rate of the fresh catalyst with the deactivation rate here obtained. The results confirm the great influence of cyclohexanone on both catalyst deactivation and residual activity. In contrast, hydrogen prevents the coke formation. Solid-state ^{13}C CP-MAS NMR spectroscopy, thermogravimetric analysis and X-ray photoelectron spectroscopy were performed to analyze the nature of coke deposited on catalyst surface. The results indicate that

the nature of coke depends on the feed composition and time on stream. Soft coke is mainly composed of non-substituted cycling aromatics.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

La ciclohexanona es uno de los principales intermedios de la industria química, constituye la materia prima de la caprolactama que a su vez es el monómero de una de las fibras textiles más empleada, el nylon 6. La ciclohexanona se obtiene mayoritariamente a través de la oxidación de ciclohexano en fase líquida. En este proceso se genera una mezcla ciclohexanol-ciclohexanona (al 50% aprox.) acompañada de otras impurezas de oxidación. Esta mezcla se denomina KA-OIL. El ciclohexanol y la ciclohexanona son separados fácilmente por destilación y el ciclohexanol es deshidrogenado a ciclohexanona. Este último proceso constituye una etapa crítica en el proceso de producción de caprolactama. Puesto que este monómero presenta requisitos muy exigentes en cuanto al contenido y tipo de impurezas que puede contener, para que la calidad de la fibra textil no se vea afectada, es de trascendental importancia conocer y cuantificar las impurezas procedentes de la etapa de deshidrogenación catalítica de ciclohexanol a ciclohexanona.

La deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona tiene como objetivo, por tanto, aumentar la producción de ciclohexanona y minimizar la generación de impurezas de deshidrogenación. Se distinguen dos tipos de procesos para esta etapa catalítica: los que emplean alta temperatura (350-450 °C) y los que se llevan a cabo a temperatura más moderada (200-300 °C), en adelante procesos a baja temperatura. El primero de ellos se encuentra implantado a nivel industrial, en cambio el segundo –baja temperatura- está aún en desarrollo y es donde se están centrando los esfuerzos investigadores en las últimas dos décadas.

La deshidrogenación de ciclohexanol a baja temperatura presenta menor formación de impurezas y menores costes energéticos y de materiales. El principal inconveniente es la menor conversión que se puede obtener, dadas las características termodinámicas de la reacción. A baja temperatura se emplean catalizadores basados en cobre, y, por lo tanto, debido a la sinterización que puede sufrir el cobre, la temperatura de operación no debe superar los 300°C. En los últimos años un buen número de investigaciones se han centrado en analizar, en catalizadores basados en cobre, la influencia del soporte, del método de preparación del catalizador y del contenido en cobre del mismo, tanto en la conversión a ciclohexanol como en la selectividad a ciclohexanona, con el objetivo de incrementar ambos factores. Sin embargo, son pocos e incompletos los estudios cinéticos de la deshidrogenación

de ciclohexanol a ciclohexanona, y no hay trabajos que modelen la formación de impurezas ni la estabilidad de los catalizadores en función de las variables del proceso.

En los siguientes puntos se desarrollan con más detalle algunos de los aspectos comentados.

1.1. Producción de ϵ -caprolactama

La caprolactama, la amida cíclica del ácido ϵ -aminocaproico, es la lactama industrial más importante. Su principal uso es la producción de nylon 6. Europa Occidental, Central y Oriental, Japón y los EE.UU. exportan importantes cantidades de este producto a China, Taiwán y Corea del sur. Los países asiáticos son sus mayores consumidores, en torno al 30% de la demanda mundial en 2010. Este crecimiento se ha debido a los cambios graduales que ha experimentado la producción de fibra de nylon-6 destinada a la industria textil, debido a la pérdida de cuota de mercado experimentada por los productores europeos de fibra frente a los menores costes laborales de sus competidores asiáticos (China, Taiwán, Vietnam e Indonesia), y al desarrollo de la industria automovilística, plásticos y aparatos electrónicos en estas regiones. En este sentido el principal problema de los productores europeos es el continuo aumento de la capacidad de producción de China (ICIS Chemical Business, 2011). En la Tabla 1.1 se muestran las producciones anuales de esta lactama por las diferentes empresas europeas.

Tabla 1.1. Capacidad de producción de ϵ -caprolactama de empresas europeas (ICIS Chemical Business, 2011).

Empresa	Ubicación	Capacidad (toneladas/año)
Azot Cherkassy	Cherkasy, Ucrania	50.000
Azot Kemerovo	Kemerovo, Rusia	110.000
Azot Shchekino	Shchekino, Rusia	50.000
BASF	Amberes, Bélgica	290.000
BASF	Ludwigshafen, Alemania	170.000
Domo Caproleuna	Leuna, Alemania	140.000
DSM	Geleen, Países Bajos	250.000
Grodno Khimvolokno	Grodno, Bielorrusia	140.000
Kuibyshevazot	Togliatti, Rusia	180.000
LANXESS	Amberes, Bélgica	200.000
Spolana	Neratovice, República Checa	48.000
Ube Chemical Europe	Castellón, España	95.000
ZA Pulawy	Pulawy, Polonia	65.000
ZA Tarnow	Tarnow, Polonia	96.000

La producción de caprolactama ha experimentado diversas e importantes modificaciones de adaptación a las necesidades técnicas y comerciales durante sus aproximadamente 70 años de existencia. Como resultado de esta evolución la mayoría de los procesos utilizan como materia prima el ciclohexano para obtener ciclohexanona y a partir de ella caprolactama por oximación y transposición de Beckmann. En la Figura 1.1 se pueden observar diferentes procesos de producción de caprolactama. En la Tabla 1.2 se describen las ventajas e inconvenientes de forma cualitativa, comparando el proceso convencional del ciclohexano con los procesos de ciclohexeno y amoximación directa y los de la ruta del butadieno. En dicha tabla se indica con una V los aspectos en principio más favorables a cada alternativa y con un D, los posiblemente desfavorables.

Tabla 1.2. Ventajas e inconvenientes de los procesos de producción actuales y las tecnologías emergentes (Zurbano, 2007).

	Procesos		
	Ciclohexano	Ciclohexeno	Butadieno
Materia prima			V
Inversiones		V	V
Necesidad amortización	V		
Costes variables	D		V
Costes de fabricación		D	V
Desarrollo industrial	V	D	
Calidad	V	D	

Los procesos de producción de ϵ -caprolactama se pueden dividir en dos grandes grupos. El primero se caracteriza por la formación de la ciclohexanona oxima como intermedio, la cual es sintetizada de la ciclohexanona o de otro precursor. Esta vía es la dominante en la producción mundial con más del 95% y es conocido como el proceso clásico. El segundo, de menor importancia y de baja producción, comprende otros intermedios y otras etapas de proceso. A pesar de las numerosas rutas de producción de la ϵ -caprolactama (todavía cada uno de los procesos tiene margen de mejora) todos tienen en común que son multietapas, diferenciándose en la etapa de transposición, pero con la inevitable formación de subproductos.

1.1.1. Proceso clásico: ϵ -caprolactama a partir ciclohexanona oxima

La producción de ϵ -caprolactama a partir de la ciclohexanona oxima constituye la ruta clásica que utiliza ciclohexanona como materia prima y la transposición de Beckmann como

reacción característica. La síntesis de ϵ -caprolactama se desarrolla en tres etapas orgánicas y una inorgánica:

1. Producción de ciclohexanona
2. Formación de la ciclohexanona oxima con hidroxilamina.
3. Transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama.
4. Producción de hidroxilamina.

1.1.1.1. Producción de ciclohexanona

Es la primera etapa del proceso clásico. Se distinguen cuatro rutas para la producción de ciclohexanona:

- La oxidación de ciclohexano a ciclohexanol y ciclohexanona, y posterior deshidrogenación del ciclohexanol a ciclohexanona y correspondiente separación. Esta vía constituye la mayoritaria en la producción de este intermedio (Figura 1.2).
- La hidrogenación de fenol a ciclohexanol y deshidrogenación de este a ciclohexanona. Una simplificación es la hidrogenación directa de fenol a ciclohexanona (Figura 1.3).
En 1999 alrededor del 65% y del 54% de la ϵ -caprolactama producida en USA y en la UE respectivamente parte de la oxidación de ciclohexano. El 35% y 46% restante de la hidrogenación de fenol. En cambio en Japón, para este mismo año, toda la producción se basaba en la oxidación de ciclohexano.
- La deshidrogenación de la ciclohexilamina a ciclohexilimina y su posterior hidrólisis.
- La hidrogenación parcial de benceno a ciclohexeno y su hidratación a ciclohexanol.

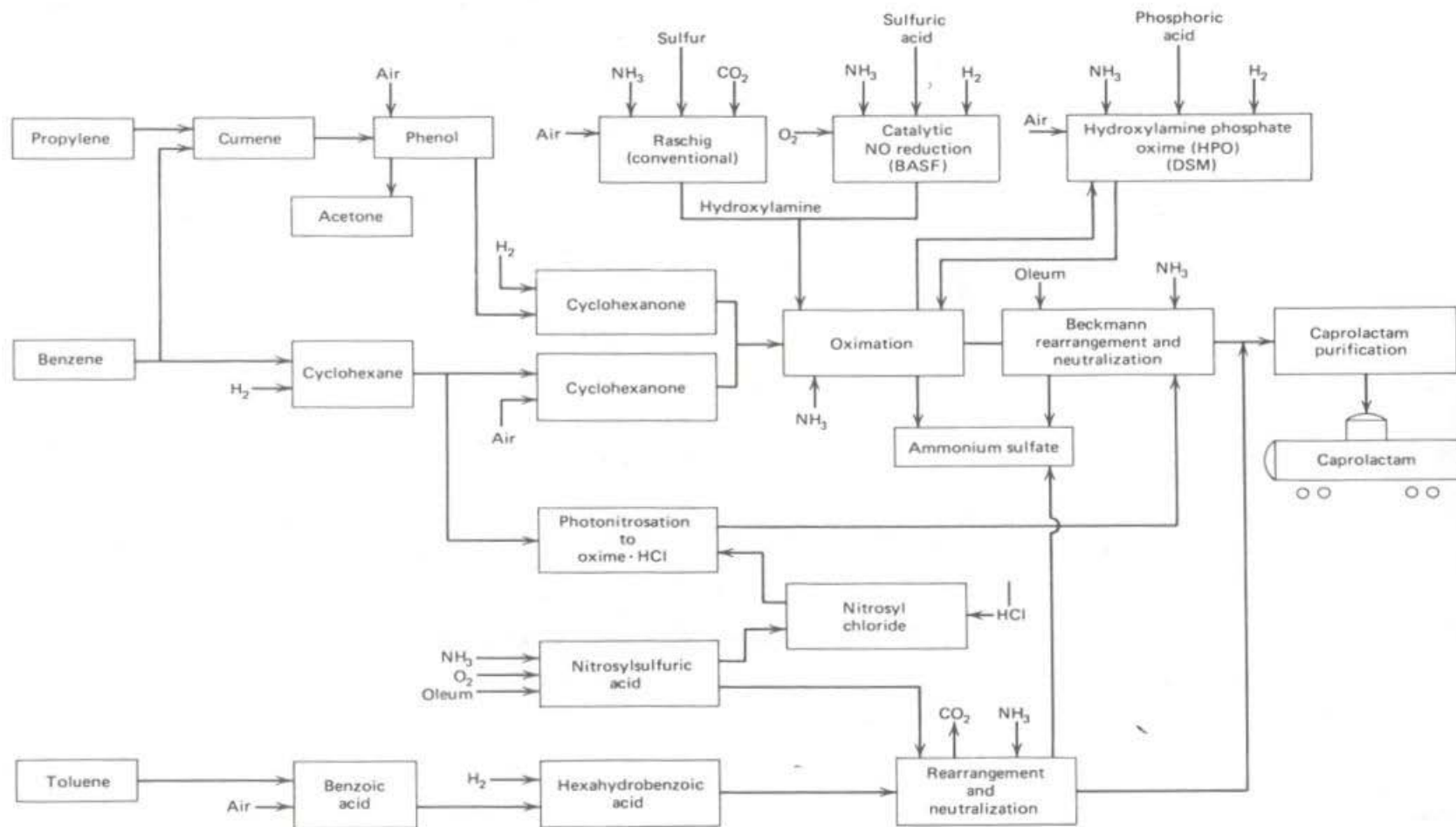


Figura 1.1. Diagrama de los diferentes procesos de producción de caprolactama (Kirk Othmer, 1998).

En la oxidación del ciclohexano, el ciclohexanol es destilado de la mezcla ciclohexanol/ciclohexanona y se deshidrogena en presencia de catalizadores de Cu o Zn a presión atmosférica y temperaturas comprendidas entre los 200 y 450 °C. En general, La conversión de ciclohexanol en el proceso de alta temperatura puede llegar hasta el 90% con una selectividad a ciclohexanona del 95% (Wittcof y col., 1996).

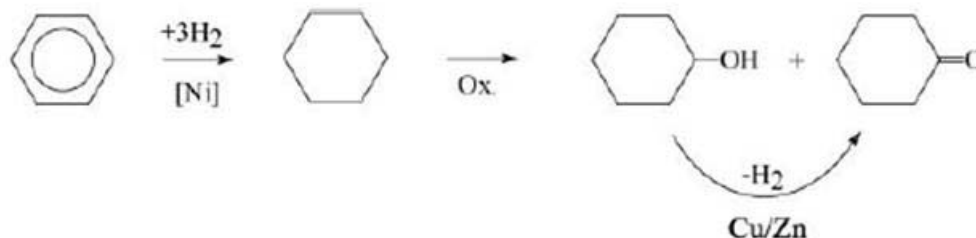


Figura 1.2. Síntesis de ciclohexanona a partir de ciclohexano.

En la ruta en dos etapas a partir del fenol, la hidrogenación de éste a ciclohexanol transcurre a 140-160 °C y 15 bares empleándose catalizador de níquel. La posterior deshidrogenación del ciclohexanol es análoga a la ruta del ciclohexano. La simplificación de esta ruta a un proceso en una única etapa ha sido posible mediante la hidrogenación selectiva mediante catalizadores de Pd. La conversión de fenol es completa en fase gas a las condiciones de 140-170 °C y 1-2 bares. El catalizador de Pd esta soportado en alúmina y la selectividad a ciclohexanona es superior al 95% (Weissermel y Arpe, 2003).

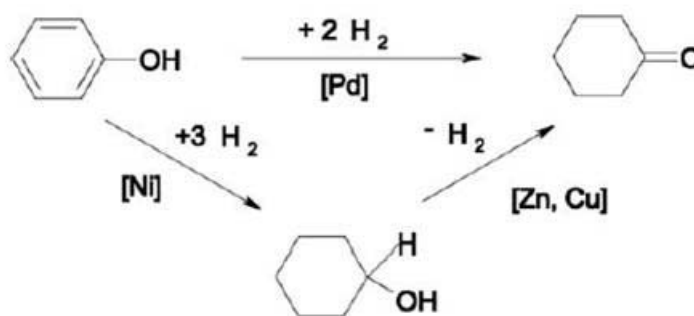


Figura 1.3. Síntesis de ciclohexanona a partir de fenol.

1.1.1.2. Formación de la ciclohexanona oxima con hidroxilamina

La reacción de oximación de la ciclohexanona transcurre a 85°C, en presencia de catalizadores ácidos y se emplea una sal de hidroxilamina, generalmente en forma de sulfatos como se muestra en la Figura 1.4:

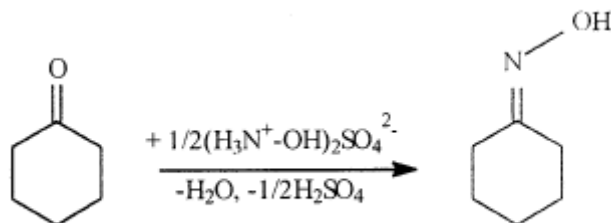


Figura 1.4. Oximación de la ciclohexanona.

La oximación es una reacción de equilibrio y para desplazar el equilibrio hacia la oxima es necesario adicionar en continuo amoníaco para mantener el pH en 7 y disminuir la acidez del medio. Durante esta reacción tiene lugar la primera formación de sulfato amónico en el proceso como subproducto. Para evitar su formación y mantener el pH constante se ha desarrollado el proceso HPO (hidroxilamina-fosfato-oxima). La hidroxilamina está contenida en un tampón de ácido fosfórico y es liberada durante la oximación y el tampón recirculado.

1.1.1.3. Transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama

Es la etapa característica del proceso clásico en la cual se convierte la ϵ -caprolactama mediante transposición con ácido sulfúrico u óleum:

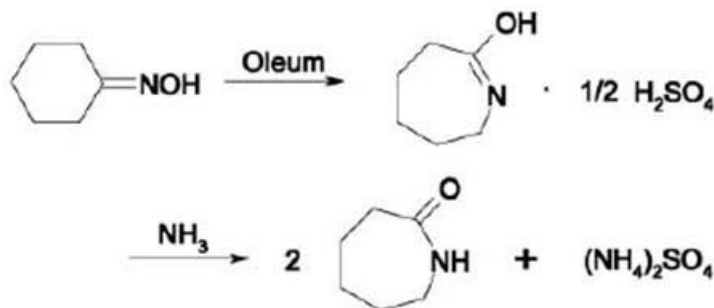


Figura 1.5. Transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima.

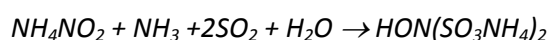
Desarrollado por BASF, la corriente con la oxima es acidificada con ácido sulfúrico y es conducida a la zona de reacción que se encuentra a la temperatura de la transposición 90-120°C. La transposición se completa en unos minutos y la corriente resultante es el sulfato de la lactama que se convierte a lactama libre con amoníaco en un tanque de neutralización. Se separa de la disolución saturada de sulfato amónico, que queda como formando una capa aceitosa, y después de extraerlo con benceno, tolueno o hidrocarburos clorados, se purifica y destila. La selectividad alcanza casi el 98% (Wittcof y col., 1996).

1.1.1.4. Producción de hidroxilamina

El sulfato de hidroxilamina para la oximación de la ciclohexanona se produce mediante el proceso de cuatro etapas Rasching:

- El carbonato amónico se obtiene a partir de amoníaco, dióxido de carbono y agua.
- El carbonato amónico se transforma a nitrito amónico mediante oxido y dióxido de nitrógeno.
- El nitrito amónico se reduce con dióxido de azufre a disulfonato a 5°C.
- El disulfonato se hidroliza en sulfato de hidroxilamina a 100°C.

Estas dos últimas etapas constituyen las reacciones esenciales:



De nuevo se vuelve a generar sulfato amónico como subproducto. Se forma un mol del mismo por cada mol de hidroxilamina, aunque más cantidad de sulfato amónico se genera en la formación de la oxima de la ciclohexanona.

Una alternativa a la producción de hidroxilamina lo constituye el proceso HPO (ver apartado 1.1.1.2) lones nitrato son reducidos con hidrógeno a hidroxilamina en un tampón de fosfato usando un catalizador de Pd soportado en carbón o alúmina y germanio como promotor.

1.1.2. Alternativas a la ruta clásica de producción de ϵ -caprolactama

Son los procesos en los que se evita la formación del intermedio ciclohexanona oxima., pero o bien se generan subproductos o bien presentan elevados costes lo que hacen difícil su implantación industrial. Se destacan los siguientes:

- Proceso del ácido ciclohexanocarboxílico (SNIA Viscosa): consiste en producir la caprolactama directamente por reacción del ácido ciclohexanocarboxílico con ácido nitrosilsulfúrico en presencia de óleum. El ácido ciclohexanocarboxílico se produce mediante hidrogenación del ácido benzóico (formado por oxidación de tolueno). Se produce sulfato amónico como subproducto.
- Proceso de la caprolactona (Union Carbide): se basa en la aminación de la caprolactona producida por oxidación de ciclohexanona con ácido peracético. No se forma como subproducto sulfato amónico, pero sí ácido acético.
- Proceso de la nitrociclohexanona (TecniChem): consiste en la nitración de acetato del ciclohexenilo a 2-nitrociclohexanona, recirculando el ácido acético producido para añadir a la ciclohexanona y sintetizar el acetato. Posteriormente se produce una ruptura hidrolítica del

anillo, una hidrogenación y una ciclación térmica para producir ϵ -caprolactama. No se obtienen subproductos, pero tiene un coste elevado no apto para escala industrial.

1.1.3. Aplicaciones de la ϵ -caprolactama

La mayor parte de la ϵ -caprolactama es usada para la producción de nylon 6, siendo en la industria textil su destino mayoritario (Ullman, 2008; Kirk-Othmer, 1998). Como productos derivados se destacan medias, prendas deportivas, tejidos especiales combinados, hilos técnicos de alta tenacidad, plásticos de extensivo uso en la industria del automóvil, industria manufacturera en general como engranajes, tubos, planchas, cilindros o cerdas para peines, y recubrimiento de medicamentos.

Como se ha comentado, el nylon 6 se produce mediante polimerización de la ϵ -caprolactama. Es necesario calentar la ϵ -caprolactama hasta unos 250°C en presencia de aproximadamente de 5-10% de agua para obtener el nylon 6. En la Figura 1.6 se recoge esta reacción de polimerización.

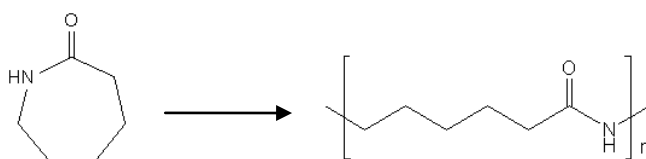


Figura 1.6. Reacción de polimerización de la ϵ -caprolactama para producir el nylon 6.

La N-metil- ϵ -caprolactama es un derivado de la ϵ -caprolactama. Es térmicamente y químicamente estable y se emplea como disolvente para extracción de compuestos aromáticos. Se obtiene mediante la metilación en fase gas de la ϵ -caprolactama con metanol a 350°C, presión atmosférica y alúmina como catalizador. Además la ϵ -caprolactama se usa para la producción de hexametenimina, mediante hidrogenación selectiva en presencia de un catalizador de cobalto. La hexametenimina es un intermedio de muchos fármacos y pesticidas.

1.1.4. Impurezas de la ϵ -caprolactama

La caprolactama comercial está sujeta a una serie de especificaciones, las cuales se resumen en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Especificaciones básicas de la caprolactama comercial (Ullman, 2008).

Pureza (%)	99,9 – 99,94
Punto de solidificación, min (°C)	69
Agua, máx (%)	0,05
Número de permanganato (PZ), min	5
Contenido en bases volátiles (VB), m _{eq} =kg	máx 0,5
Oximas, máx (ppm)	5

Las propiedades físico-químicas del nylon 6, obtenido por polimerización, están estrechamente ligadas a las impurezas contenidas en la ciclohexanona cruda y que no pueden ser eliminadas en los procesos de purificación (Thijer y Havekort, 1996; Neubauer y col., 1991; Meng y Zong, 2003), lo cual supone un problema a la hora de ajustar las especificaciones del producto final a las necesidades del mercado (Jodra y col., 1982) . Como en cualquier proceso químico las impurezas pueden ser debidas a la existencia de las mismas en la materia prima, a la aparición de subproductos formados en reacciones secundarias indeseadas, o bien por aparición durante el proceso de separación o a la falta de eficacia de este proceso (Romero y col., 2003).

El número de permanganato (PZ), el contenido en bases volátiles (VB) y el color o la absorción a una determinada longitud de onda (UV) son algunos de los métodos estándar (Allinger y Cava, 1971; Cotton y Wilkinson, 1972; Rao, 1975) que se usan para indicar el nivel de pureza de la ϵ -caprolactama debido a la gran variedad de impurezas que puede contener. Estos métodos indirectos se emplean debido a la gran dificultad que conlleva identificar y cuantificar cada impureza de manera individual. El PZ es el principal y más usado indicador de calidad de la ϵ -caprolactama. El permanganato potásico es un clásico y selectivo oxidante de compuestos insaturados. Compuestos insaturados o aromáticos funcionalizados con grupos dadores de electrones son fácilmente oxidados por permanganato. En cambio, compuestos saturados y compuestos aromáticos funcionalizados con grupos que atraen electrones son difícilmente oxidables.

Los efectos de las principales impurezas en la calidad del producto final son:

- Las amidas o compuestos ácidos afectan a la longitud de la cadena del polímero, influyendo por tanto en su peso molecular.
- Las lactamas insaturadas alteran la estructura del polímero (Jodra y col., 1981; Suh y col., 1998). Una de las lactamas insaturadas que afectan muy negativamente a la

calidad de la caprolactama es la azociclohepten-2-ona. Esta impureza procede de la oximación y transposición de la 2-ciclohexenona (Fodor, 2007), que es una impureza procedente de la deshidrogenación de ciclohexanol. Después de la polimerización, la lactama insaturada, azociclohepten-2-ona, produce una goma que reduce dramáticamente la calidad del nylon y el PZ (Romero y col.,2005).

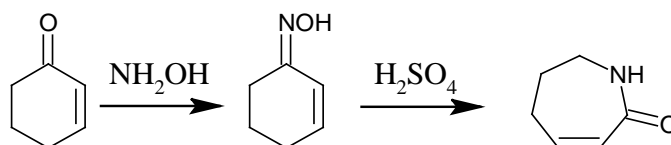


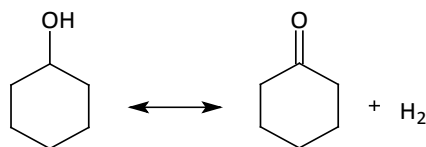
Figura 1.7. Evolución de la 2-ciclohexenona a azociclohepten-2-ona.

- El contenido de agua, incluso menor a 100 ppm, puede inhibir los efectos del catalizador en la polimerización aniónica.
- La presencia de anilina, octahidrofenaquina y hierro colorean el polímero.
- La o-Toluidina, ciclohexanona oxima, fenol y, las ya mencionadas, anilina y octahidrofenaquina causan una importante reducción en el PZ (Romero y col., 2004).

La competitividad del proceso de obtención de caprolactama reside en la obtención de un producto con el menor número de impurezas posibles y en caso de que éstas existan, deben ser identificadas y cuantificadas. Aunque a lo largo de todo el proceso existen varios puntos en los que se pueden generar impurezas, la etapa de deshidrogenación de ciclohexanol para obtener ciclohexanona es clave en la mayor o menor presencia de ciertas impurezas en la ciclohexanona que afectan muy negativamente a la calidad de la ϵ -caprolactama.

1.2. Deshidrogenación de ciclohexanol

La deshidrogenación catalítica de ciclohexanol para formar ciclohexanona tiene lugar en fase gas:



La reacción es altamente endotérmica ($\Delta H_r = 65$ kJ/mol), reversible y su conversión está limitada por el equilibrio (Cubberly y Mueller, 1947; Erofeev y Skirigan, 1969) Desde un punto de vista industrial, la reacción transcurre a presión atmosférica en reactores de lecho fijo multitubulares que operan en condiciones isotermas. La catálisis es heterogénea y

mayoritariamente se emplean óxidos metálicos como fase activa. El aumento de la temperatura de operación favorece al proceso ya que un incremento de esta conlleva un aumento de la conversión de equilibrio y de la velocidad de reacción, por tanto, supone menores tamaños del reactor y menores costes de separación del ciclohexanol no reaccionado. Sin embargo al aumentar la temperatura se incrementa la formación de impurezas, el coste energético y la pérdida de actividad del catalizador. Además los materiales requeridos son más caros.

Pueden emplearse dos métodos para el proceso de deshidrogenación de ciclohexanol: a baja temperatura, en el intervalo de temperatura de 200 a 300 °C usando catalizadores basados en cobre y a alta temperatura, de 350 a 450 °C usando catalizadores de óxidos de zinc-calcio. Los catalizadores basados en óxidos de Cu no pueden emplearse a alta temperatura porque se sinteriza el cobre (Twigg, 1989).

El proceso de deshidrogenación de ciclohexanol incluye una red compleja de reacciones en serie y en paralelo que pueden originar un descenso, más o menos acusado, de la selectividad del proceso a ciclohexanona debido a la formación de impurezas. Entre las reacciones que conducen a la formación de subproductos, están la aromatización de ciclohexanol a fenol, la deshidratación de ciclohexanol a ciclohexeno, la condensación de ciclohexanona a 2-ciclohexiliden-ciclohexanona, junto a otras reacciones de condensación y esterificación que producen 2-ciclohexil-ciclohexanona, 2-ciclohexil-fenol, ciclohexen-ciclohexano y biciclohexil éter (Nikiforova y Zhavnerko, 1974; Gut y Jaeger, 1982; Romero y col., 2003). En las Figuras 1.8 y 1.9 se muestran algunas propuestas de la literatura para diferentes reacciones que tienen lugar en el proceso de deshidrogenación de ciclohexanol.

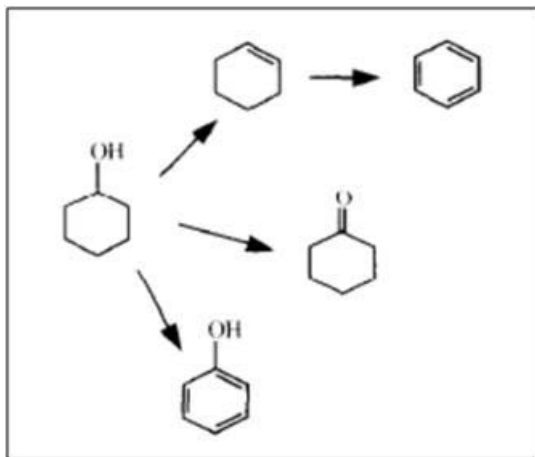


Figura 1.8. Principales reacciones del proceso de deshidrogenación de ciclohexanol (Nikiforova y Zhavnerko, 1974; Gut y Jaeger, 1982).

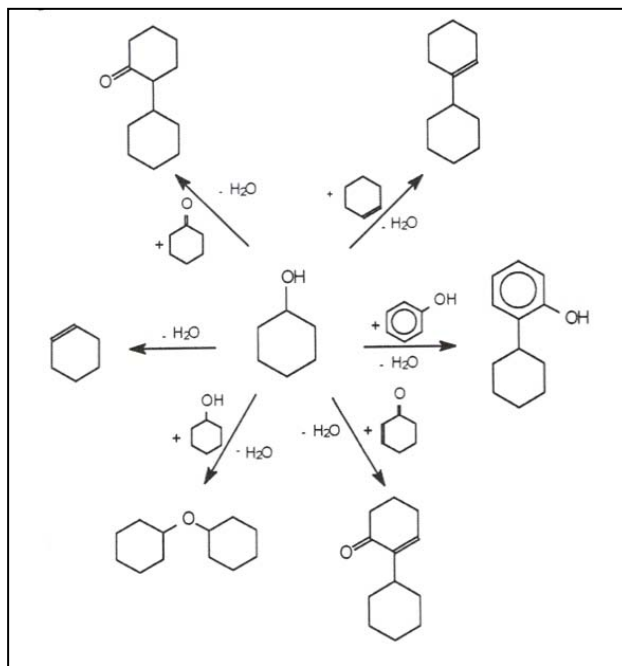


Figura 1.9.- Esquema de reacciones de las posibles rutas de condensación del ciclohexanol. (Romero y col., 2003).

1.2.1. Catalizadores de alta temperatura

El proceso de deshidrogenación a alta temperatura surge en 1960 y desde entonces es el método predominante a nivel industrial. Los catalizadores desarrollados para este proceso están compuestos básicamente por óxido de zinc, cuyo aditivo más convencional es el óxido de calcio. A pesar de su alta implantación industrial, la variedad de los catalizadores utilizados no es muy elevada, comodemuestra elescaso númerode publicaciones científicas en relación a los

estudios de catalizadores de baja temperatura. En los últimos años, se han desarrollado a nivel industrial catalizadores compuestos por ZnO, CaO y CaCO₃ con pequeñas cantidades de Cr₂O₃ (McNabb y col., 2001).

En la industria la reacción se lleva a cabo en reactores multitubulares de lecho fijo que se aproximan al comportamiento en condiciones isotermas. En la Figura 1.10 se esquematiza un reactor multitubular de lecho fijo.

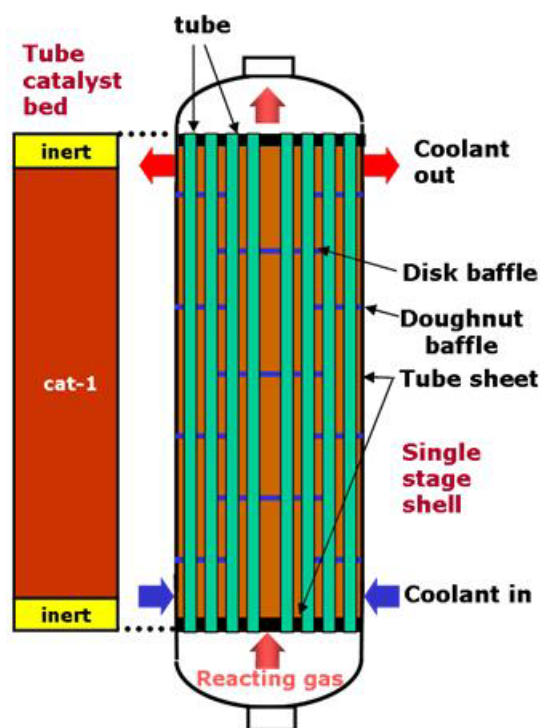


Figura 1.10. Reactor multitubular de lecho fijo (empresa PSE).

Los trabajos científicos más relevantes con catalizadores de alta temperatura en el proceso de deshidrogenación de ciclohexanol se presentan en la Tabla 1.4, en la que se muestra la composición del catalizador, el área superficial BET, las condiciones de operación y la conversión de ciclohexanol y rendimiento a ciclohexanona alcanzadas.

Tabla 1.4. Estudios de deshidrogenación catalítica de ciclohexanol a alta temperatura.

Referencia	Catalizador	Composición % (wt.)	S _{BET} (m ² /g)	T (°C)	P (atm.)	WHSV (h ⁻¹)	X _{OL} ^a	R _{ONA} ^b
Aramendía y col., 1995	Zn ₃ (PO ₄) ₂	100	1,8	450	1 ^c	4,7	71,8	0,86
	NaZnPO ₄	100	3,6	450			92,9	0,99
	ZnO	100	8,0	450			80,7	0,99
Mishra y col., 2006	ZnO	100	23,4	350	1 ^c	19	13,2	0,96
	CeO/ZnO	20CeO,80ZnO	40,0				25,8	0,92
		40CeO,60ZnO	35,7				29,9	0,90
Reddy y col., 2006	CaO-TiO ₂	100	77	450	1	-	95	50
	V ₂ O ₅ /CaO-TiO ₂	5% V ₂ O ₅	65				80	51
		10%V ₂ O ₅	42				65	47

^a X_{OL}: conversión de ciclohexanol.

^b R_{ONA}: rendimiento a ciclohexanona.

^c El ciclohexanol alimentado es diluido con nitrógeno.

Aramendía y col. (1995a) probaron NaZnPO₄ y Zn₃(PO₄)₂ como catalizadores, los cuales exhibieron mayor actividad catalítica que el catalizador comercial de ZnO. Además la selectividad a ciclohexanona alcanzada por estos catalizadores fue sorprendentemente alta. Mishra y Rao (2006) prepararon catalizadores de composites de CeO-ZnO. El catalizador con un 40% de contenido en Ce mostró mayor actividad catalítica debido a la alta basicidad lograda y los pequeños tamaños de cristal. Reddy y col. (2006 y 2007) probaron TiO₂ (anatasa) como catalizador a alta temperatura incorporando CaO como estabilizador y además la mezcla de ambos óxidos se impregno con V₂O₅.

Como se puede observar en la Tabla 1.4, una característica común a estos catalizadores es el alto porcentaje de óxido de zinc en su composición y su porosidad muy poco desarrollada (área superficial BET relativamente bajo).

Además de los catalizadores basados en ZnO, en el proceso de deshidrogenación a alta temperatura se han probado catalizadores de NaMgPO₄, Mg₃(PO₄)₂ y MgO a 500°C (Aramendía y col., 1995b), y Pt y Rh en fibras de carbono (Landau y col., 1997)

En el grupo de investigación INPROQUIMA, en que se ha realizado esta Tesis Doctoral, se ha utilizado en colaboración con la empresa *UBE Chemical Europe*, un catalizador comercial de ZnO-CaO en el proceso de deshidrogenación de ciclohexanol a alta temperatura (Romero y col., Proyecto TRACE PET2008_0130). Aunque los resultados son confidenciales en la Figura 1.11 se muestran algunos de los obtenidos de conversión de ciclohexanol y rendimiento a

ciclohexanona vs. la relación masa de catalizador (W) a caudal molar de ciclohexanol alimentado (F_{Ao}).

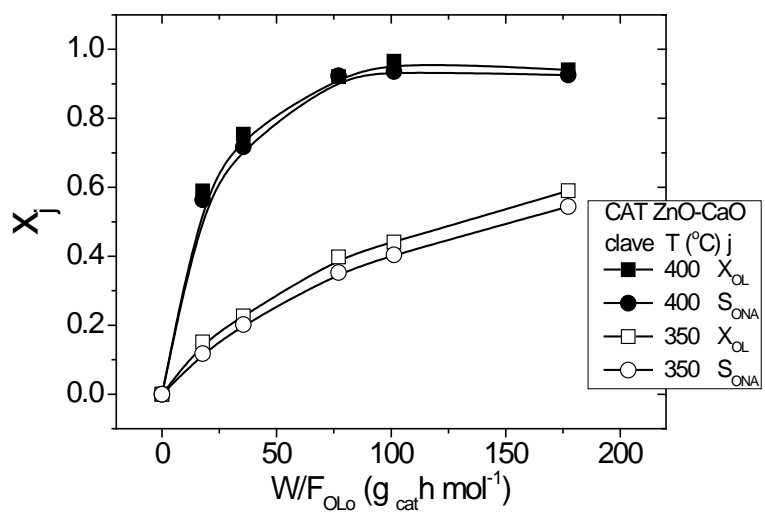


Figura 1.11. Conversión de ciclohexanol y rendimiento a a ciclohexanona vs W/F_{OLo} para las diferentes temperaturas probadas. $P= 1atm$, $W= 10 g$.

Como puede observarse, a 400 °C el catalizador exhibió una alta actividad y rendimiento a ciclohexanona. Estos resultados confirman el buen comportamiento de los catalizadores de ZnO-CaO a 400 °C y su baja inactividad a temperaturas inferiores a 350 °C.

1.2.2. Catalizadores de baja temperatura

El proceso de deshidrogenación de ciclohexanol a baja temperatura se ha comenzado a estudiar más recientemente y se encuentra aún en vías de desarrollo para su implementación a nivel industrial. El gran interés que despierta el empleo de catalizadores en la deshidrogenación del ciclohexanol a baja temperatura se demuestra en el buen número de publicaciones científicas realizadas en este tema en las últimas décadas.

Los catalizadores de baja temperatura emplean óxidos de cobre fundamentalmente fase activa, por lo que no se usan a temperaturas superiores a los 300°C (Denny y col., 1980; Hughes, 1994) ya que son susceptibles de sinterización térmica debido a la baja temperatura de Hütting del cobre, que refleja un punto de fusión relativamente bajo, 1083 °C (Moulijn y col., 2001). A dichos catalizadores se les añaden metales como Zn, Cr, Fe, Ni, metales alcalinos, alcalinotérreos y óxidos metálicos térmicamente estables de Al, Si y Ti para mejorar sus propiedades físico-químicas. En los últimos años se han patentado diferentes tipos de

catalizadores basados en óxidos de cobre: CuO-ZnO y CuO-SiO₂ (Kitamura, 2002), Cu-MgO-Cr₂O₃ (Rao y col., 2006) o Cu/SiO₂ con Na o K (Heineke y col., 2007).

La mayoría de los estudios se han centrado en analizar la influencia del soporte, del método de preparación del catalizador y del contenido en cobre tanto en la conversión a ciclohexanol como en el rendimiento a ciclohexanona con el objetivo de incrementarlos. Los trabajos más relevantes de la bibliografía con catalizadores de baja temperatura en el proceso de deshidrogenación de ciclohexanol se resumen en la Tabla 1.5. En esta tabla se incluye la composición del catalizador, el área superficial BET, las condiciones de operación y la conversión de ciclohexanol y rendimiento a ciclohexanona obtenidas.

Mención especial merecen los trabajos de Nikiforova y Zhavnerko (1974), y Sivaraj y col. (1988). Nikiforova y Zhavnerko examinaron varios soportes para sus catalizadores de Cu, tales como Al₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂ (anatasa), ZrO₂, CdO, CaO, SiO₂, MgO y BeO. Encontraron que los catalizadores preparados con óxido de zirconio son los más activos y selectivos. Además identificaron y cuantificaron los subproductos de reacción. Sivaraj y col. (1988) probaron catalizadores de Cu-Zn-Al₂O₃ con diferentes composiciones de Cu, Zn y Al. Encontraron que una composición de Cu del 15.9 % en el catalizador presentaba selectividades a ciclohexanona superiores al 99% y que la actividad alcanzaba un máximo cuando la relación Cu/(Cu+Zn) era igual a 0.3. Los autores concluyeron que los centros de Cu⁰ son activos para la deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona. Identificaron ciclohexeno como única impureza del proceso debido a la deshidratación del ciclohexanol en los centros ácidos de Al₂O₃.

Mendes y Schmal (1997) probaron catalizadores bimetálicos Cu-Rh/Al₂O₃. Encontraron que la adición del Rh al Cu disminuye la actividad de deshidrogenación del catalizador. Propusieron que el fenol se produce por aromatización de ciclohexanol debido a la gran capacidad deshidrogenadora del catalizador y que la alúmina, como soporte del catalizador, debido a sus centros ácidos, es la responsable de la formación de ciclohexeno vía deshidratación del ciclohexanol. Cesar y col. (1999) también usaron catalizadores bimetálicos, añadieron Co a Cu/SiO₂ y concluyeron que el catalizador con composición 15% Co-15% Cu/SiO₂ presenta una gran selectividad a ciclohexanona. Fridman y Davydov (2000 y 2004) observaron que la máxima velocidad inicial de deshidrogenación de ciclohexanol se alcanza con una composición del 30% de Cu en catalizadores de Cu-Zn y del 20% en Cu-Zn-Al. Estos autores postulan que el fenol procede de la aromatización del ciclohexanol catalizado por la fase Cu⁰, aunque no

prueban esto de forma concluyente. Además, la máxima conversión de ciclohexanol que obtuvieron fue del 30%, y, por tanto, trabajaron a bajas concentraciones de ciclohexanona. Sugieren, además, que la fase catalítica Cu^+ es más selectiva a ciclohexanona que el Cu^0 . Nagaraja y col. (2004) encontraron que la mayor actividad inicial para catalizadores de Cu soportados en MgO se alcanza con un 16% de Cu en la composición, atribuyendo la actividad catalítica al gran número de pequeños cristales de Cu.

Siva Kumar y col. (2007) examinaron catalizadores de Cu/ZnO con Cr_2O_3 and $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ como promotores. Encontraron que el doble promotor La/Cr favorece la formación de mayor número de especies activas de Cu^0 y Cu^+ responsables de la alta actividad catalítica. Ji y col. (2007) emplearon diferentes catalizadores de Cu-ZnO/SiO₂. Mostraron que relaciones molares 10:1 para Cu/ZnO producían una elevada conversión de ciclohexanol. Concluyeron que la fase catalítica Cu^0 es el centro activo para la deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona. De nuevo Nagaraja y col. (2007), empleando catalizadores de Cu/MgO, Cu-Cr₂O₃/MgO y Cu-1800P, concluyeron que el Cr₂O₃ actúa como excelente promotor y estabilizante del catalizador pero que induce efectos deshidratantes en el catalizador.

Chary y col. (2008) probaron catalizadores de CuO con diferentes composiciones y soportes. Usaron como soportes ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃, TiO₂-ZrO₂, Al₂O₃-ZrO₂ and Nb₂O₅. Los mejores resultados se obtuvieron con el ZrO₂ como soporte con un 2.7% de CuO de especie activa.

Tabla 1.5. . Estudios de deshidrogenación catalítica de ciclohexanol a baja temperatura.

Referencia	Catalizador	Composición % (wt.)	S _{BET} (m ² /g)	T (°C)	P (atm.)	WHSV (h ⁻¹)	X _{OL} ^a	R _{ONA} ^b
Sivaraj y col. 1988	CuO-ZnO/Al ₂ O ₃	15.9 Cu, 37.5 Zn, 17.7 Al	96	250	1	50	42	99
Mendes y col. 1997	Cu/Al ₂ O ₃	0.53 Cu	197	210	1 ^c	11.4	13.6	15.3
	Rh/Al ₂ O ₃	0.30 Rh	206			5 (LHSV)	7.3	75.6
	Rh-Cu/Al ₂ O ₃	0.19 Cu, 0.29 Rh	191				7.6	19.7
Cesar y col. 1999	Cu-Co/SiO ₂	17 Cu, 20.7 Co	30.9	250	1	1 (LHSV)	74	97
	Cu/SiO ₂ ^e	60 Cu	122				81	91
Fridman y col. 2000	Cu/Mg	52 Cu, 48 Mg	89	280	P _{OL} 0.82	4	79	98.7
	Cu/Zn/Al	20 Cu, 65 Zn, 15 Al	90		P _{He} 0.18		84	99.5
Nagaraja y col. 2004	Cu/MgO	16 Cu	46	250		0.95		
Siva Kumar y col. 2007	CuO-ZnO-Cr ₂ O ₃	45 CuO, 45 ZnO, 10 Cr ₂ O ₃	72	250	1 ^d	0.95	80	60
	CuO-ZnO-Cr ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	42 CuO, 42 ZnO, 1 Cr ₂ O ₃ , 5 La ₂ O ₃	42				95	71
Ji y col. 2007	Cu/SiO ₂	9.5 Cu	383	300	1	-	83	93.4
	Cu-ZnO/SiO ₂	9.5 Cu, 1 ZnO	368				90.8	84.9
Nagaraja y col. 2007	Cu/MgO	24 Cu, 76 MgO	42	250	1	0.95	58	88
	Cu-Cr ₂ O ₃ /MgO	22 Cu, 4 Cr ₂ O ₃ , 74 MgO	91				65	98
	Cu-1800P ^e	43 Cu, 31 Cr ₂ O ₃	54				30	70
Chary y col. 2008	Cu/ZrO ₂	2.7 Cu	55	250	1 ^c	11.4	54	99.9

^a X_{OL}: conversión de ciclohexanol.

^b R_{ONA}: rendimiento a ciclohexanona.

^c El ciclohexanol alimentado es diluido con nitrógeno.

^d El ciclohexanol alimentado es diluido con CO₂.

^e Catalizadores comerciales.

1.2.3. Estudios cinéticos de la deshidrogenación del ciclohexanol a ciclohexanona

El número de trabajos en la literatura que estudian la cinética del proceso, es relativamente modesto. En general, los modelos cinéticos propuestos para la reacción de ciclohexanol a ciclohexanona se basan en modelos tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (Morita y col., 1970; Athappan y Srivastava, 1980; Orizarsky y col., 1981; R. Rovskii y col., 1981; Gut y Jaeger, 1982; Zhang y col., 2002). Las ecuaciones cinéticas presentadas por los autores junto al catalizador empleado y las condiciones de operación de cada trabajo se detallan en la Tabla 1.6. También se indica en la tabla si los autores han considerado la cinética de formación de las impurezas y la desactivación del catalizador.

Los primeros autores en desarrollar un modelo cinético para esta reacción fueron Morita y col. (1970), que usaron un catalizador de Cu-Zn y concluyeron que la reacción es controlada por la velocidad de adsorción de ciclohexanol. Señalaron que tanto el ciclohexanol como la ciclohexanona se adsorben molecularmente, en cambio, el hidrógeno lo hace atómicamente. Athappan y Srivastava (1980) estudiaron los mecanismos de deshidrogenación y

deshidratación para el catalizador de NiO-Al₂O₃ e indicaron que ambas reacciones tienen lugar en diferentes sitios activos del mismo. Propusieron que la reacción de deshidrogenación se lleva a cabo mediante la adsorción de ciclohexanol sobre dos centros activos del catalizador. Orizarsky y col. (1981) propusieron que el hidrógeno se adsorbe débilmente sobre los centros activos de Cu. Gut y Jaeger (1982) consideraron la adsorción de ciclohexanol, ciclohexanona e hidrogeno sin disociación y sobre el mismo tipo de centro activo empleando un catalizador de ZnO. Por último, Zhang y col. (2002) propusieron diversos mecanismos controlantes en el desarrollo de los correspondientes modelos cinéticos obteniendo los mejores ajustes en aquellos modelos donde la etapa controlante era la reacción química.

Como se ha comentado, la implantación a escala industrial de del proceso de deshidrogenación de ciclohexanol requiere identificar y cuantificar las impurezas que se forman, así como la causa de su aparición (soporte, fase activa, composición del catalizador, etc.). En este sentido sería muy útil disponer de un modelo cinético que incluyera el esquema de la formación de estas impurezas y las ecuaciones cinéticas de ese esquema en función de las variables. Analizando la Tabla 1.6 se observa que no hay estudios bibliográficos sobre el modelo cinético de la formación de impurezas.

Entre las impurezas más citadas en los estudios bibliográficos de deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona están el fenol, el ciclohexeno y la 2-ciclohexiliden-ciclohexanona. En la bibliografía existe unanimidad sobre la producción de ciclohexeno vía deshidratación del ciclohexanol. Su formación se debe a los centros activos ácidos del catalizador, usualmente del soporte (Nikiforova y col., 1974; Mendes y col., 1997; Bautista y col., 2003). Por el contrario, otros autores han formulado que el ciclohexeno se forma vía hidrodeshidratación de la ciclohexanona (Kamiguchi y col.,2005).

Frecuentemente se considera que el fenol procede de la aromatización de ciclohexanol (Mendes y col., 1997; Fridman y col.,2000; Ji y col., 2007). Sin embargo, existen controversias sobre estas conclusiones. Frente a los estudios que señalan que el fenol es formado directamente del ciclohexanol, los trabajos de Tétényi y Páal (2002), y Fridman y Davydov (2002) concluyen que el fenol puede ser producido simultáneamente del ciclohexanol y de la ciclohexanona , aunque no se cuantifican las contribuciones correspondientes a cada ruta.

Tabla 1.6. Modelos cinéticos encontrados en la bibliografía para el proceso de deshidrogenación de ciclohexanol.

Referencia	Catalizador	Modelo cinético reacción principal	Modelo cinético Impurezas	Modelo cinético Desactivación	Condiciones
Morita y col. 1970	Cu-Zn	$r = \frac{k \cdot (P_{OL} - K_1 P_{ONA} P_{H_2})}{1 + K_2 P_{ONA} P_{OL} + K_{ONA} P_{ONA} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}}$	no	no	T= 200-270°C P _{OLo} = 1-0.5 atm P _{ONAO} = 1-0.5 atm
Athappan y col. 1980	NiO-Al ₂ O ₃	$r = \frac{k K_{OL} P_{OL}}{(1 + K_{OL} P_{OL})^2}$	no	no	T= 300-350°C; P=1atm; W/F=50 g h/mol _{OL} y _{OLo} = 1-0.05; y _{ONAO} = 0.3-0.1 y _{N2o} = 0.9-0.6; y _{H2Oo} = 0.8-0.1
Orizarsky y col. 1981	Cu	$r = \frac{k P_{OL} - \frac{P_{ONA} P_{H_2}}{K_p}}{1 + K_{OL} P_{OL} + K_{ONA} P_{ONA}}$	no	no	T= 200-310°C; P _{OLo} = 0.048-0.871 atm W/F= 0.7-0.48 g h/l
Gut y Jaeger 1981	ZnO	$r = \frac{k K_{OL} \left(y_{OL} - \frac{y_{ONA} y_{H_2}}{K_p} \right)}{(1 + K_{OL} y_{OL} + K_{ONA} y_{ONA} + K_{H_2} y_{H_2})^2}$	no	no	T= 270-380°C; P=1atm; y _{OLo} = 0.1-100 W/F= 18-521 g h/mol _{OL}
Zhang y col. 2005	Cu-Co/MgO	$r = k P_{OL}^a - k' P_{OL}^b P_{ONA}^c$	no	no	T= 220-300°C; P=1atm y _{OLo} = 0.1-100 WHSV= 1.38-2.84 h ⁻¹

Hay acuerdo en que la 2-ciclohexiliden-ciclohexanona se forma por auto-condensación de la ciclohexanona y así lo demuestran los trabajos sobre esta reacción desde hace décadas (Plesek, 1956; Kelly y Matthews, 1969).

Respecto a la formación de la 2-ciclohexenona no hay referencias en la literatura. Sin embargo, como se ha comentado anteriormente (ver apartado 1.1.4), la presencia de esta impureza tiene consecuencias negativas importantes sobre la calidad del producto final (Romero y col.,2005). Por tanto, conocer el esquema y cinética de su formación y desaparición es un aspecto que necesita ser estudiado. Por otra parte, el 2-ciclohexenol, que es una impureza que acompaña normalmente al ciclohexanol, podría formar 2-ciclohexenona por deshidrogenación.

1.2.4. Estudios de la estabilidad del catalizador en la deshidrogenación del ciclohexanol a ciclohexanona

Apenas hay trabajos en la literatura sobre la estabilidad del catalizador, a pesar de la importancia que este aspecto tiene en la aplicación industrial del catalizador. Cesar y col. (1999) evaluaron la estabilidad del catalizador durante 48 h, Fridman y col. (2004) indicaron que los catalizadores ensayados mantenían la actividad catalítica hasta las 170h. Aparte de estos trabajos no hay en la literatura otras referencias a la estabilidad del catalizador empleado en la deshidrogenación de ciclohexanol.

Además, no hay ningún estudio sistemático sobre las causas de la desactivación del catalizador, la influencia de las variables y la cinética del proceso. Los mecanismos de desactivación de un catalizador pueden ser variados, siendo las principales causas el envenenamiento, la formación de coque, la sinterización o el desgaste mecánico (Bartholomew, 2001).

Como es bien sabido, los catalizadores basados en cobre son susceptibles de sinterización; así el aumento del tamaño de cristal de la fase catalítica durante la reacción conlleva una pérdida del área superficial catalítica y consecuentemente puede suponer una pérdida de actividad catalítica.

Por otro lado la formación de depósitos carbonosos en la superficie del catalizador es un fenómeno frecuente en los procesos catalíticos que incluyen compuestos hidrocarbonados. Los depósitos de carbono afectan directamente a la estructura porosa del catalizador llegando a colapsarla, bloqueando los poros y por tanto el acceso del reactante hacia el centro activo.

La desactivación catalítica por formación de coque es un proceso bastante complejo, donde cada proceso catalítico cuenta con sus propias peculiaridades (Bartholomew, 2001).

Se han desarrollado varios estudios en la bibliografía para modelar la desactivación catalítica, como se recoge en los trabajos de revisión de Froment (2008), Bartholomew (2001) o Wolf y Alfani (1982). La actividad se define como:

$$a(t) = \frac{r(T, C, t)}{r_0(T, C)} \quad (1)$$

siendo r y r_0 la velocidad de reacción con el catalizador usado y fresco, respectivamente y que deben ser calculadas a las mismas condiciones de composición y temperatura.

Existen muchos trabajos de la bibliografía para el modelado de la desactivación catalítica que se han basado en correlaciones empíricas en las que la actividad catalítica se describe únicamente como función del tiempo (Eberly y col., 1966; Dumez y Froment, 1976; Breen y Ross, 1999; Annaland y col, 2001; Marcilla y col., 2007).

Respecto al análisis cinético de la reacción de desactivación, a las correlaciones empíricas actividad-tiempo, les sigue el tratamiento realizado por Speze y Levenspiel (1971) quienes proponen una ecuación potencial para la cinética de desactivación, que, aunque también es de tipo empírico, evita las limitaciones de suponer una desactivación uniforme, ya que se tiene en cuenta de forma explícita el efecto de la composición y de la temperatura del fluido reaccionante.

En otros trabajos se proponen ecuaciones empíricas de velocidad a partir de los balances de sitios activos y se considera que la velocidad de desactivación depende de la actividad y de una función de la temperatura y composición (Levenspiel, 1972; Wolf y Petersen, 1977; Corella y Asua, 1982; Aguayo y col., 1987; Santos y col., 1989a; Santos y col., 1989b; Froment y Bischoff, 1990), de modo que la velocidad de desactivación se expresa como:

$$-\frac{da}{dt} = r_d(T, C) \cdot a^n \quad (2)$$

donde r_d es la velocidad de desactivación, T la temperatura, C representa la concentración de reactivos o productos y t es el tiempo, a es el parámetro de actividad y n es el orden de desactivación, respectivamente. La condición inicial (a tiempo cero) es que $a=1$.

De forma simultánea a los modelos potenciales planteados por Levenspiel, surgen formulaciones de tipo mecanístico, que utilizan la hipótesis de Langmuir para explicar la cinética de formación del coque. Entre estos modelos, es posible distinguir dos grupos fundamentales: los que utilizan el tiempo como la variable observable y aquellos que, en lugar del tiempo, emplean el contenido en coque. En el primer grupo se utiliza una ecuación cinética de la velocidad de desactivación (Chu, 1968; Jodrá y col., 1976) y en el segundo una cinética de producción de coque (De Pauw y Froment, 1975; Dumez y Froment, 1976; Froment y Bischoff, 1990; Gayubo y col., 1993; Gayubo y col., 1994).

Las ecuaciones cinéticas que se obtienen con las hipótesis de Langmuir, tanto para la velocidad de desactivación como para la de producción de coque, engloban variables como son la composición y temperatura del fluido reaccionante, así como también el estado del catalizador, que viene definido por la actividad del sólido en cada momento. En consecuencia, cuando se utiliza la velocidad de producción de coque, es necesario introducir una relación actividad-coque, que puede ser establecida de forma empírica (Lin y col., 1983) o deducirse tras proponer un mecanismo (Nam y Kittrell, 1984).

Por otro lado, cuando la causa de desactivación es la sinterización, hay que incluir el efecto de la temperatura, de la atmosfera de la reacción, del tipo de metal del centro activo, y que promotor y soporte se han empleado. Para el modelado de la sinterización se ha utilizado la siguiente expresión cinética (Fuentes, 1985; Bartholomew, 1994; Bartholomew y Fuentes 1997):

$$-\frac{d(D/D_0)}{dt} = k_s \cdot \left(\frac{D}{D_0} - \frac{D_{eq}}{D_0} \right)^m \quad (3)$$

donde k_s es la constante cinética del fenómeno de la sinterización, D es la dispersión, D_0 es la dispersión inicial, D_{eq} la dispersión ha tiempo infinito y n es el orden de la sinterización, que para sistemas catalíticos se ha encontrado entre 1 y 2. El termino $-D_{eq}/D_0$ tiene en cuenta la asíntota de la dispersión vs tiempo de reacción.

Las causas de la desactivación se evalúan mediante diferentes técnicas de caracterización de catalizadores con el objetivo de establecer correlaciones entre las propiedades físico-químicas del catalizador y la actividad catalítica. Así, el fenómeno de la sinterización es analizado mediante las técnicas de difracción de rayos X (DXR) y quimisorción de N_2O . Los depósitos de carbono formados en el catalizador son determinados mediante análisis del contenido en

carbono (TC). La naturaleza y estructura de estos depósitos de carbono son examinados mediante las técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN), microscopía de barrido (SEM), espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) o análisis termogravimétrico (TGA), principalmente. Las propiedades físicas del catalizador, área superficial y volumen de poros, se evalúan mediante isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77K. Por último la resistencia mecánica del catalizador es cuantificada generalmente mediante dinamometría.

CAPÍTULO 2

OBJETO DEL TRABAJO/ SCOPE OF THE Ph.D. PROJECT

2. OBJETO DEL TRABAJO

Teniendo en cuenta el estado del arte descrito en la deshidrogenación del ciclohexanol a ciclohexanona con catalizadores de baja temperatura y, desde el punto de vista de una implantación industrial de estos catalizadores en el proceso de obtención de caprolactama a partir de ciclohexanona obtenida por deshidrogenación de ciclohexanol, este trabajo tiene los siguientes objetivos:

- Estudio de la reacción de deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona a baja temperatura con catalizadores basados en cobre.
- Identificación y cuantificación de las principales impurezas generadas en el proceso. Estudio de las reacciones secundarias de formación de impurezas.
- Selección del catalizador atendiendo a la actividad catalítica, selectividad a ciclohexanona y estabilidad de los catalizadores con el avance de la reacción y el tiempo espacial.
- Determinación del modelo cinético de la reacción principal y de las reacciones de formación de impurezas.
- Estudio de la desactivación del catalizador, identificado la causa de la pérdida de actividad catalítica y modelando la velocidad de desactivación.
- Estos objetivos requieren la puesta a punto de técnicas analíticas del medio de reacción (cromatografía de gases con detector de ionización de llama y cromatografía de gases-espectrometría de masas) y de caracterización del catalizador (difracción de rayos X, análisis del contenido en carbono, isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier, resonancia magnética nuclear de ^{13}C en estado sólido, microscopía electrónica de barrido y de transición, , análisis termogravimétrico, quimisorción de N_2O y dinamometría), así como el montaje y puesta a punto de los equipos para llevar a cabo la reacción (reactores de lecho fijo de laboratorio, bombas isocráticas, hornos, sistema de refrigeración, precalentadores, línea de gases, recogida de muestras, etc.).

2. SCOPE OF THE Ph.D. PROJECT

The main goal of the present work is to study and enlarge the existing knowledge in the cyclohexanol to cyclohexanone dehydrogenation process using copper based catalysts at low temperature from a point of the view to make these catalysts for an industrial application in the manufacture of caprolactam from cyclohexanone.

The specific aims of this thesis are:

- The study of the side reactions in the cyclohexanol dehydrogenation process and the identification and quantification of the main impurities formed.
- The selection of catalyst in terms of catalytic activity, selectivity to cyclohexanone and stability of the catalyst with the time on stream and spatial time.
- The determination of kinetic model of the main reaction (cyclohexanol dehydrogenation to cyclohexanone) and the formation of impurities.
- The investigate of the catalyst deactivation, identifying the cause of the loss of catalytic activity and modelling the deactivation rate.
- These aims require the development and optimization of analytical techniques for the identification and quantification of reactants and products in the reaction media (gas chromatography equipment with a flame ionization detector and gas chromatography-mass spectrometry) and for the catalyst characterization (X-ray diffraction, the carbon content determination, the N₂ adsorption-desorption technique at 77K, X-ray photoelectron spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, the solid state ¹³C nuclear magnetic resonance, scanning and transmission electron microscopy, thermogravimetical analysis, N₂O chemisorption and dynamometry) as well as the set-up experimental to carry out the reaction (fixed bed reactors, isocratic pumps, furnaces, cooling system, pre-heaters, gas lines, sampling, etc.).

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y EQUIPOS UTILIZADOS

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y EQUIPOS UTILIZADOS

3.1. Materiales y Reactivos

Se han utilizado como estándar o reactivo los siguientes compuestos: ciclohexanol (Sigma-Aldrich, 105899), ciclohexanona (Fluka, 29135), benceno (Fluka, 12540), ciclohexeno (Aldrich, 24,099-0), fenol (Riedel-de Haën, 33517), 2-ciclohexenona (Fluka, 29255), 2-ciclohexenol (Aldrich, C102652), 2-ciclohexiliden-ciclohexanona (Alfa-Aesar, L09798), 1,3-ciclohexadieno (Aldrich, catalog no C100005), dodecano (Sigma-Aldrich, D-221104) y 1,4-benzodioxano (Aldrich, 179000).




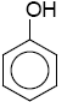
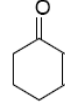
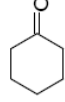
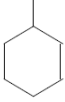
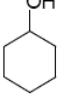
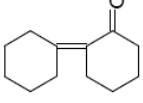
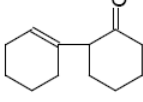
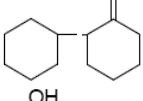
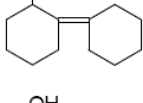
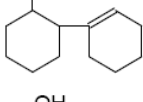
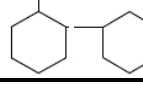
Los gases nitrógeno e hidrogeno (Premier Plus, Carburos Metálicos) empleados en las reacciones presentaron una alta pureza. La composición de los gases se muestra en la Tabla 3.1.

La pureza de los reactivos ha sido de grado de análisis. Acrónimo, fórmula y peso molecular, número CAS y estructura molecular de cada compuesto se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.1. Composición de los gases.

Gas	Hidrogeno	Nitrógeno
O ₂	< 1 ppm	< 0.02 ppm
H ₂ O	< 2 ppm	< 0.01 ppm
CO+CO ₂	< 0.5 ppm	< 0.5 ppm
THC (CH ₄)	< 0.1 ppm	< 0.1 ppm
N ₂	< 5 ppm	99.9997 ppm
H ₂	99.9992 ppm	< 1 ppm

Tabla 3.2. Compuestos utilizados como estándar o reactivo.

Compuesto	Acrónimo	Formula	PM	CAS#	Estructura Molecular
Benceno	<i>BZN</i>	C ₆ H ₆	78	71-43-2	
1,3-Ciclohexadieno	<i>13-CXENO</i>	C ₆ H ₈	80	592-57-4	
Ciclohexeno	<i>CXENO</i>	C ₆ H ₁₀	82	110-83-8	
Fenol	<i>PhOH</i>	C ₆ H ₆ O	94	108-95-2	
2-Ciclohexenona	<i>CXENONA</i>	C ₆ H ₈ O	96	930-68-7	
Ciclohexanona	<i>ONA</i>	C ₆ H ₁₀ O	98	108-94-1	
2-Ciclohexenol	<i>CXENOL</i>	C ₆ H ₁₀ O	98	822-67-3	
Ciclohexanol	<i>OL</i>	C ₆ H ₁₂ O	100	108-93-0	
2-Ciclohexiliden- ciclohexanona	<i>CXECXONA</i>	C ₁₂ H ₁₈ O	178	1011-12-7	
2-(1-Ciclohexenil) ciclohexanona				1502-22-3	
2-Ciclohexil- Ciclohexanona	<i>CXCXONA</i>	C ₁₂ H ₂₀ O	180	90-42-6	
2-Ciclohexilidene- ciclohexanol	<i>CXECXOL</i>	C ₁₂ H ₂₀ O	180	100314-24-7	
2-(1-Ciclohexenil) Ciclohexanol				66500-79-6	
2-Ciclohexil- Ciclohexanol	<i>CXCXOL</i>	C ₁₂ H ₂₂ O	182	6531-86-8	

3.2. Catalizadores

En el proceso de deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona se han empleado los catalizadores comerciales Cu-1230 (extruido, Engelhard), Cu-0203 (tableta, Engelhard) y T-2130 (tableta, Süd-Chemie). La composición de los catalizadores, densidad y dimensión de las partículas se muestran en la Tabla 3.3. El aspecto de los catalizadores se observa en la Figura 3.1.

Tabla 3.3. Composición, dimensiones y densidad de partícula de los catalizadores.

Catalizador	Acrónimo	Composición (wt. %)	d_p, mm	$\rho_p (\text{g/cm}^3)$	$\rho_L (\text{g/cm}^3)$
Cu-1230	C1	CuO,15	1,7	1,528	1.17
		CuCr ₂ O ₄ ,44			
		BaCrO ₄ ,12			
		Al ₂ O ₃ ,29			
Cu-0203	C2	CuO,72	3,1	3,334	2.20
		CuCr ₂ O ₄ ,26			
		C graphite,2			
T-2130	C3	CuO,33	3	2,301	1.76
		ZnO,66			
		C graphite,1			

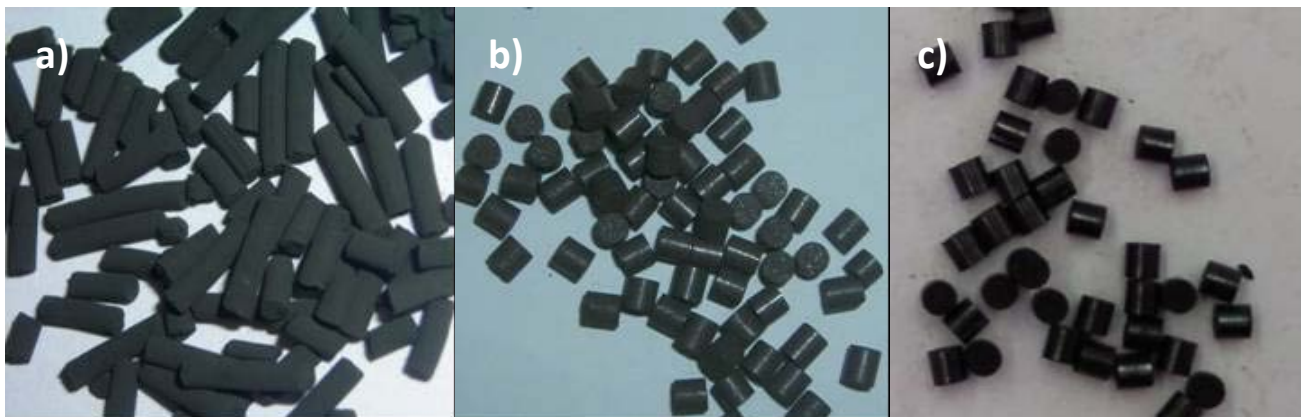


Figura 3.1. Fotografías de los catalizadores a) Cu-1230, b) Cu-0203 y c) T-2130.

3.3. Actividad Catalítica

3.3.1. Equipo y procedimiento experimental

Se ha puesto en marcha una instalación de lecho fijo a escala de laboratorio para el proceso de deshidrogenación catalítica de ciclohexanol a ciclohexanona, que opera en continuo, en sentido ascendente, a presión atmosférica y en el intervalo de temperaturas de 200 a 300 °C. Un esquema detallado de la instalación se muestra en la Figura 3.2.

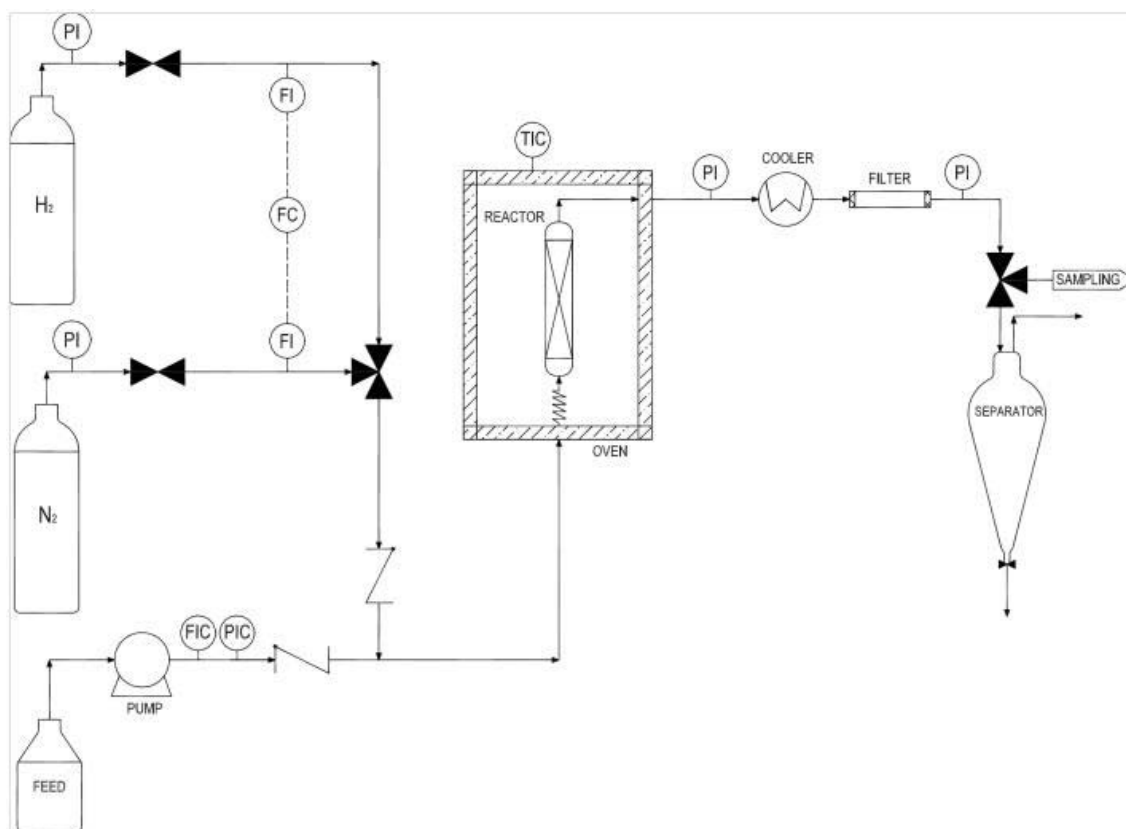


Figura 3.2. Esquema detallado de la instalación experimental.

En la instalación experimental se pueden distinguir tres zonas: alimentación, reacción y refrigeración y recogida de productos.

Alimentación

Cuando el ciclohexanol se usa como reactivo, su solidificación (punto de fusión 21 °C) en las conducciones de la alimentación se previene añadiendo un 5% en peso de ciclohexanona (punto de fusión -47 °C) en la alimentación. Con este acondicionamiento de la alimentación se

evitan posibles problemas de obstrucciones en las conducciones y se facilita el funcionamiento del dispositivo experimental.

En los experimentos en los que se emplea nitrógeno e hidrógeno, los caudales de los gases se mantienen constantes mediante un medidor-controlador de flujo másico de gases (Bronkhorst High-Tech, F-201C-FA).

La alimentación líquida se impulsa mediante una bomba isocrática de alta precisión (Agilent Serie 1200, G1310A) que asegura un caudal de líquido constante al reactor. Cada línea de entrada al reactor cuenta con una válvula antirretorno (Parker, 2A-C2L-50-SS) que previene la retroalimentación tanto de líquido como de gas. La bomba isocrática dispone de un degasificador (G1322A) y de un panel de control que permite la lectura y control de la pérdida de presión y caudal de salida en la conducción hacia el reactor. Además la presión a la entrada y a la salida del reactor se mide mediante manómetros (Mei, 6763141800).

La línea de líquido, dentro del horno, pasa por el loop de tubería que actúa como precalentador, donde se vaporiza toda la corriente y así se favorece que la alimentación alcance la temperatura de operación antes de entrar al reactor. De la misma forma, la línea de gas circula por otro loop para acondicionar al gas la temperatura de operación.

Antes de comenzar la reacción, el catalizador situado en el lecho fijo se estabiliza con nitrógeno hasta la temperatura de operación.

Reacción

El reactor tubular de lecho fijo es de acero inoxidable (ASTM A312 TP316) con diámetro interno de 0.85 cm y longitud 25 cm y se encuentra situado en el interior del horno (Selecta, 2001406) con circulación forzada de aire, regulada electrónicamente, con lectura digital y controlador de temperatura PID ($\pm 1K$), para conseguir una temperatura homogénea a lo largo del lecho. La utilización de este horno y las características del reactor permiten despreciar los gradientes de temperatura en el reactor y, teniendo en cuenta el paso de las líneas por el loop, se considera que el reactor es isoterma.

El reactor se carga generalmente con 10 g de catalizador. Cuando se utilizan 3 g de catalizador se usan reactores tubulares de menor longitud, 12.5 cm. La distribución dentro del reactor tubular es la siguiente:

- En los extremos se encuentran las mallas de alambre de acero inoxidable con número de mesh de 200 y 80, la lana de vidrio (Panreac, 211376) y las esferas de vidrio no porosas de 3 mm de diámetro (Aldrich, Z143928).
- El catalizador queda dispuesto en la zona central del reactor constituyendo el lecho catalítico entre las esferas de vidrio inertes.

El reactor de lecho fijo se representa de forma esquematizada en la Figura 3.2. El sentido de la circulación del gas en el lecho es siempre ascendente. En general, el reactor tubular se rellena con 16 g de esferas de vidrio, lana de vidrio y malla metálica.

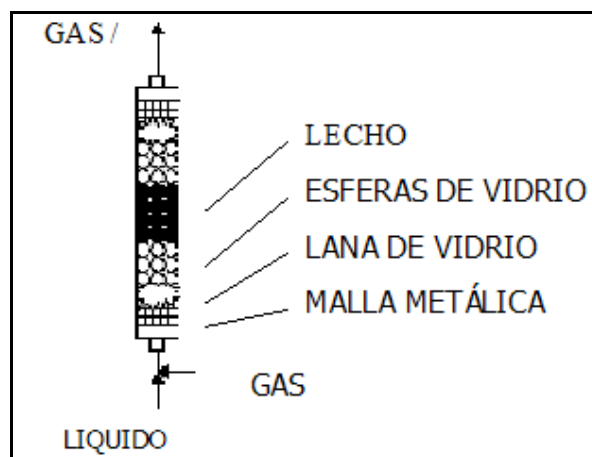


Figura 3.2. Distribución interna del lecho fijo.

A la entrada del reactor, el vidrio actúa como precalentador de la corriente de alimentación (líquido evaporado y/o gas) de modo que ésta alcance la temperatura deseada antes de llegar a la zona de reacción. A la salida, el lecho de vidrio evita el arrastre de sólidos. La lana de vidrio y las mallas de los extremos actúan como primer sistema de filtrado de finos.

Refrigeración y recogida de productos

Se enfría a unos 20 °C la corriente de salida del reactor en un cambiador de calor de un solo paso de acero inoxidable, la eficacia en el enfriamiento es elevada, ya que el cambiador se encuentra sobredimensionado. Por la carcasa del cambiador de calor fluye agua como agente refrigerante a 20 °C, que procede de un baño criogénico (Poliescence, 9105).

El efluente enfriado atraviesa un filtro (Headline Filter, 116) dispuesto en línea que permite la eliminación de finos procedentes de la erosión del catalizador y que no se hayan eliminado con el lecho de vidrio ni las mallas metálicas de los extremos del reactor. Se asegura de esta forma, que no lleguen finos procedentes del reactor a la válvula de 3 vías, y por tanto al colector de productos condensados.

Las corriente resultante, líquida (ciclohexanol, ciclohexanona y subproductos) y gas (hidrógeno, incondensable), se separan y recogen. Dicha corriente pueden ser desviada de sus trayectoria hacia los depósitos de recogida mediante una válvula de tres vías (Hoke, G133G4Y) para la toma de muestra. La fase líquida se analiza mediante cromatografía (GC/FID y GC/MS) mientras que el caudal de gas (caudal de hidrogeno) se determina mediante un flujometro.

La reacción transcurre durante 6 horas y después de 2h se alcanza el estado estacionario. Las muestras en estado estacionario se analizaron y estos valores se emplearon en los posteriores cálculos. No se observaron cambios en la actividad del catalizador durante el periodo de uso. Cabe destacar que cuando nitrógeno e hidrogeno se añaden en la alimentación, la reacción se prolonga hasta las 10 h, alcanzándose el estado estacionario después de 4 horas. Una vez que la reacción finaliza, el catalizador se enfría en flujo de nitrógeno.

En la Figura 3.3 se muestra el aspecto de una parte de la instalación experimental.

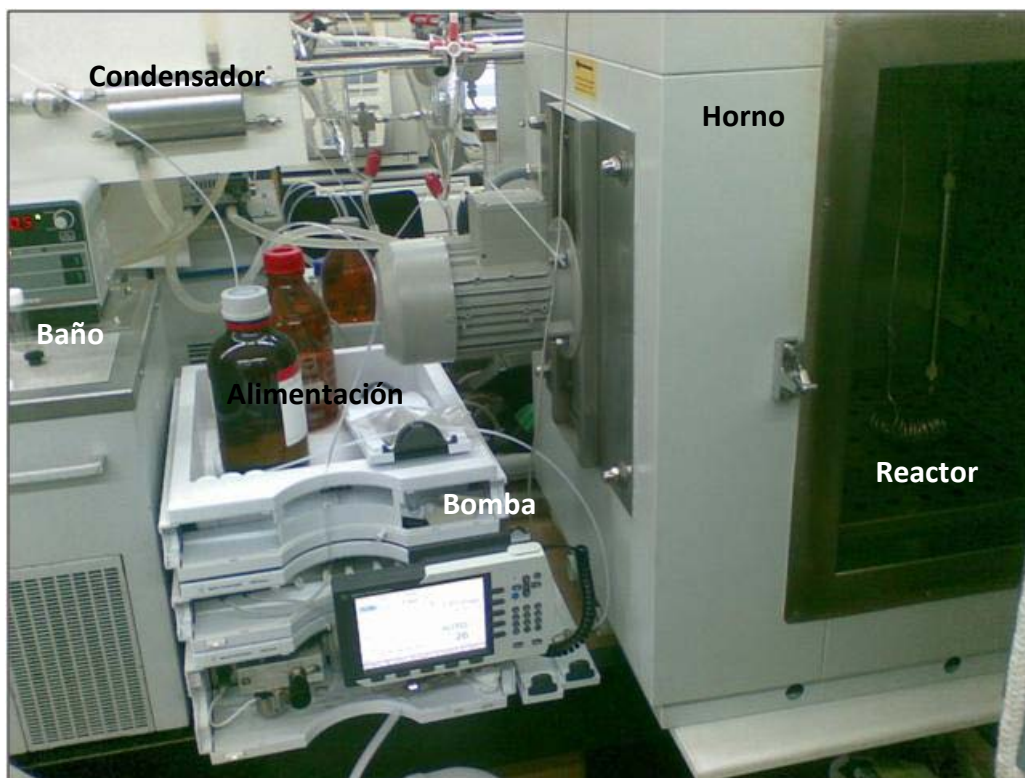


Figura 3.3. Detalle de la instalación experimental.

3.4. Métodos de análisis

El ciclohexanol y la ciclohexanona se han analizado mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama GC/FID (Agilent 6890 GC-FID).

La 2-Ciclohexenona, 2-ciclohexenol, fenol, ciclohexeno, benceno, 1,3-ciclohexadieno, 2-ciclohexiliden-ciclohexanona, 2-ciclohexil-ciclohexanona, 2-ciclohexiliden-ciclohexanol, 2-ciclohexil-ciclohexanol y, ciclohexanol y ciclohexanona (como impurezas en las deshidrogenaciones/hidrogenaciones) se han analizado mediante cromatografía de gases-espectrometría de masa (Agilent 6890N MSD 5975B GC/MS). Los diferentes reactivos y productos se calibraron con sus compuestos comerciales, excepto para las impurezas identificadas, cuyos productos comerciales no están disponibles (2-ciclohexil-ciclohexanona, 2-ciclohexiliden-ciclohexanol, 2-ciclohexil-ciclohexanol), que se les asignó la respuesta de la 2-ciclohexiliden-ciclohexanona.

El caudal de hidrogeno se ha determinado mediante un flujómetro de burbuja (Agilent, modelo 0101-0113). El contenido en agua se ha medido mediante valoración volumétrica usando el método de Karl-Fisher (Crison TitroMatric KF).

A continuación se describen detalladamente los diferentes métodos usados.

3.4.1. Cromatografía de GC/FID

El equipo empleado es un cromatógrafo de gases modelo 6890 de la casa comercial Agilent que incorpora un detector de ionización de llamas (FID) y un detector de captura electrónica (ECD), como el que se muestra en la Figura 3.4. En los análisis se emplea helio (Praxair) de alta pureza ($\geq 99.999\%$) como gas portador. Para el análisis de la ciclohexanona y ciclohexanol se utiliza el procedimiento que se describe a continuación.

Se pesan 1 g de muestra y 0.4 g de undecano (Aldrich, U407), que se emplea como estándar interno, y se añaden 10 ml de etanol (Panreac, 121086). Los detalles del método de análisis utilizado se muestran en la Tabla 3.4.

Además, se han preparado muestras patrón para identificar y cuantificar la composición de la muestra analizada. Los calibrados para cada compuesto se muestran en la Tabla 3.5. Los tiempos de retención del ciclohexanol, ciclohexanona y undecano son 14.3 , 20.7 y 28.6 min., respectivamente. El cromatograma con los compuestos puros analizados se muestra en la Figuras 3.5 y 3.6. Y en las Figuras 3.7 y 3.6 se muestran los calibrados empleados para el ciclohexanona y la ciclohexanol.



Figura 3.4. Equipo Agilent 6890 GC-FID.

Tabla 3.4. Método GC/FID para análisis de OL y ONA de las reacciones.

EQUIPO	Agilent 6890 GC
Método	FIDONAOL
Detector	FID
Volumen inyección	0.2 μ l
Columna	HP-50+ (Semicapilar) 50% Fenil Metil Siloxano 15 m x 0,53 mm \varnothing i x 1 μ m T máx. (260 $^{\circ}$ C)
Liner	Ref.5183-4647 Agilent
T ^a inyección	300 $^{\circ}$ C
T ^a detector	300 $^{\circ}$ C
Programa T horno	T ^a 40 $^{\circ}$ C: t 30 min; 5 $^{\circ}$ C/min, T ^a 180: t 15 min; 20 $^{\circ}$ C/min, T ^a 200: t 10 min; post run, T ^a 250 $^{\circ}$ C: t 5 min.
Tiempo análisis	84 min
Relación split	10:1
Flujo split	62.2 ml/min
Flujo por columna	71.3 ml/min
Flujo en detector	35 ml/min H ₂ 400 ml/min Aire
Presión cabeza de columna	16.0 kPa
Modo operación	Flujo constante
Compensación del detector	sí

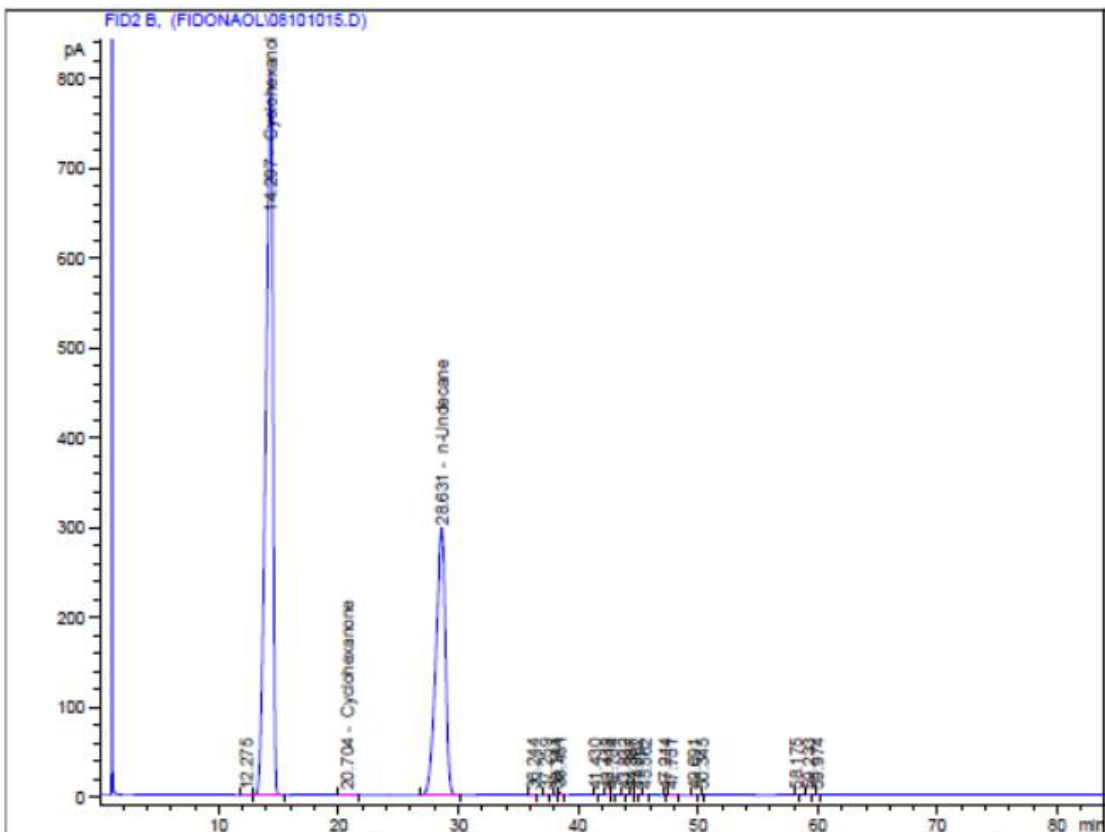


Figura 3.5. Cromatograma del OL puro.

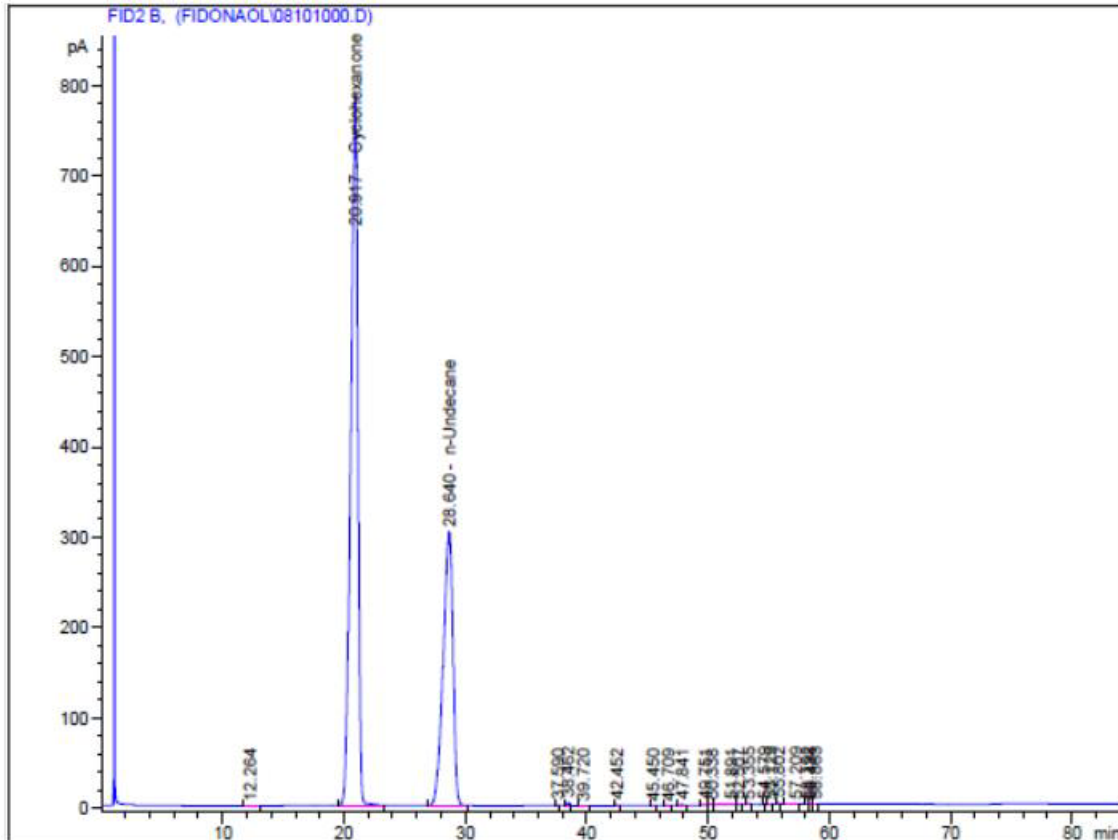


Figura 3.6. Cromatograma del ONA pura.

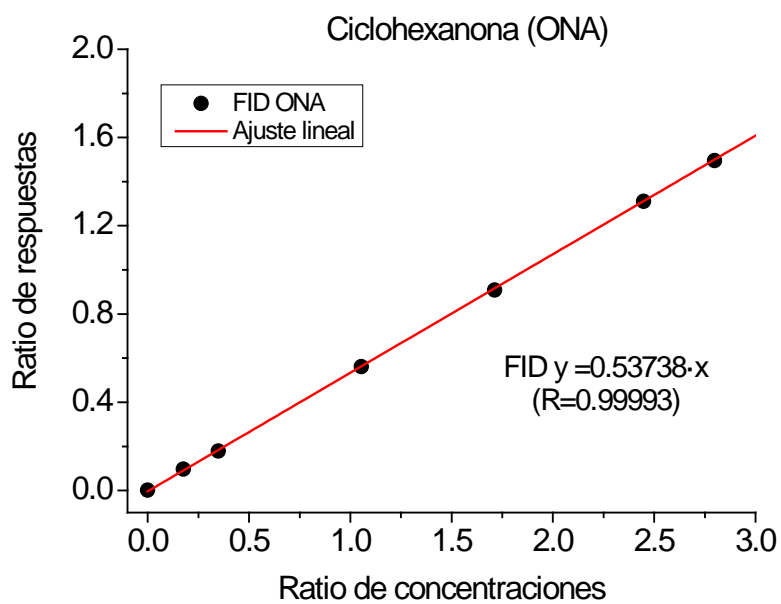


Figura 3.7. Calibrado de ONA por GC/FID.

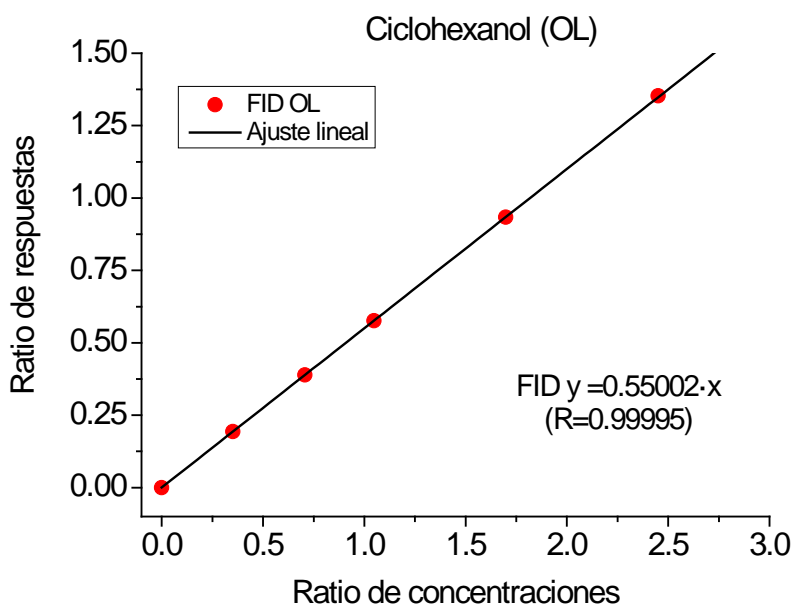


Figura 3.8. Calibrado de OL por GC/FID.

Tabla 3.5. Calibrado de ONA-OL por GC/FID.

Nivel	Concentraciones (% masa)			Respuestas (Área compuesto pico)			Ratio Concentraciones		Ratio Respuestas	
	CONA	COL	CISTD	RONA	ROL	RISTD	RCONA	RCOL	RRONA	RROL
L100	100.00	0.00	28.69	31958	6.34	17033.75	3.4855	0.0000	1.8762	0.0004
L90	89.98	10.02	28.52	28045	3202	16550.13	3.1550	0.3513	1.6946	0.1935
L80	79.85	20.15	28.53	24661	6409	16497.21	2.7988	0.7063	1.4949	0.3885
L70	70.03	29.97	28.61	21775	9568	16607.20	2.4477	1.0475	1.3112	0.5762
L50	50.21	49.79	29.32	15831	16265	17427.50	1.7125	1.6982	0.9084	0.9333
L30	30.08	69.92	28.53	9453	22772	16838.30	1.0543	2.4508	0.5614	1.3524
L10	9.99	90.01	28.66	2997	29128	16780.90	0.3486	3.1406	0.1786	1.7358
L5	5.05	94.95	28.62	1649	30894	17028.70	0.1763	3.3178	0.0969	1.8142
L0	0.00	100.00	28.55	25	32219	16711.65	0.0000	3.5026	0.0015	1.9279

3.4.2. Cromatografía de GC/MS

El equipo utilizado es un cromatógrafo de gases de la serie 6890N de Agilent conectado a un detector de masas tipo 5975B inert XL MSD. Este equipo se muestra en la Figura 3.9. Como gas portador se ha empleado Helio (Praxair) de alta pureza ($\geq 99.999\%$). Con este equipo se han identificado y cuantificado las impurezas del proceso de deshidrogenación del ciclohexanol y reacciones de deshidrogenación/hidrogenación, realizadas en dodecano como disolvente inerte. El procedimiento experimental se describe a continuación.

Las muestras se preparan con 0.9 g de muestra y 0.1 g de una matriz de ONA que contiene 10000 mg/L de estándar interno (ISTD), 1,4-benzodioxano (Aldrich, 179000). Cuando ciclohexanol y ciclohexanona aparecen como impurezas se emplea una matriz de undecano en vez de ONA para la preparación de las muestras.

Los detalles del método de análisis utilizado se muestran en la Tabla 3.6. Los tiempos de retención de las impurezas identificadas se muestran en la Tabla 3.7. Los cromatogramas de los compuestos analizados se muestran en la Figuras 3.5, 3.6 y 3.7.

Para identificar y cuantificar la composición de la muestra analizada, antes y después de la reacción, se han preparado diferentes muestras patrón. Los calibrados para cada compuesto se muestran en las Tablas 3.8 a 3.14 y en las Figuras 3.8 a 3.14.



Figura 3.8. Equipo Agilent 6890N MSD 5975B GC/MS.

Tabla 3.6. Método GC/MS para análisis de las impurezas de las reacciones.

EQUIPO	Agilent 6890 GC 5975B MSD
Método	MSIMPUREZAS
Volumen inyección	0.2 μ L
Columna	HP-INNOWAX (Crosslinked PEG) 60 m x 0,32mm \varnothing x 0,25 μ m T máx. (260 $^{\circ}$ C)
Liner	Ref.18740-60840 Agilent
T $^{\circ}$ inyección	200 $^{\circ}$ C
T $^{\circ}$ de la fuente	230 $^{\circ}$ C
T $^{\circ}$ del cuadrupolo	150 $^{\circ}$ C
Programa T horno	Inicial: T $^{\circ}$ 100 $^{\circ}$ C: t 5 min; Rampa 1:10 $^{\circ}$ C/min, T $^{\circ}$ 110: t 15 min; Rampa 2:8 $^{\circ}$ C/min, T $^{\circ}$ 249 $^{\circ}$ C: t 2 min post run, T $^{\circ}$ 249 $^{\circ}$ C: t 10 min.
Relación split	25.0:1 aprox.
Presión cabeza columna	23.2 kPa
Modo operación	Presión constante
Modo de trabajo	Barrido completo: adquisición SIM y SCAN

Tabla 3.7. Compuestos identificados en las reacciones y tiempos de retención.

COMPUESTO	Tiempo de retención (min)
Ciclohexeno	5.0
1,3-Ciclohexadieno	5.2
Benceno	5.4
2-Ciclohexenona	14.5
2-Ciclohexenol	17.0
2-Ciclohexil-ciclohexanona	40.0
2-Ciclohexiliden-ciclohexanol	42.3
Fenol	42.5
2-Ciclohexiliden-ciclohexanona	43.2
2-Ciclohexil-ciclohexanol	43.7

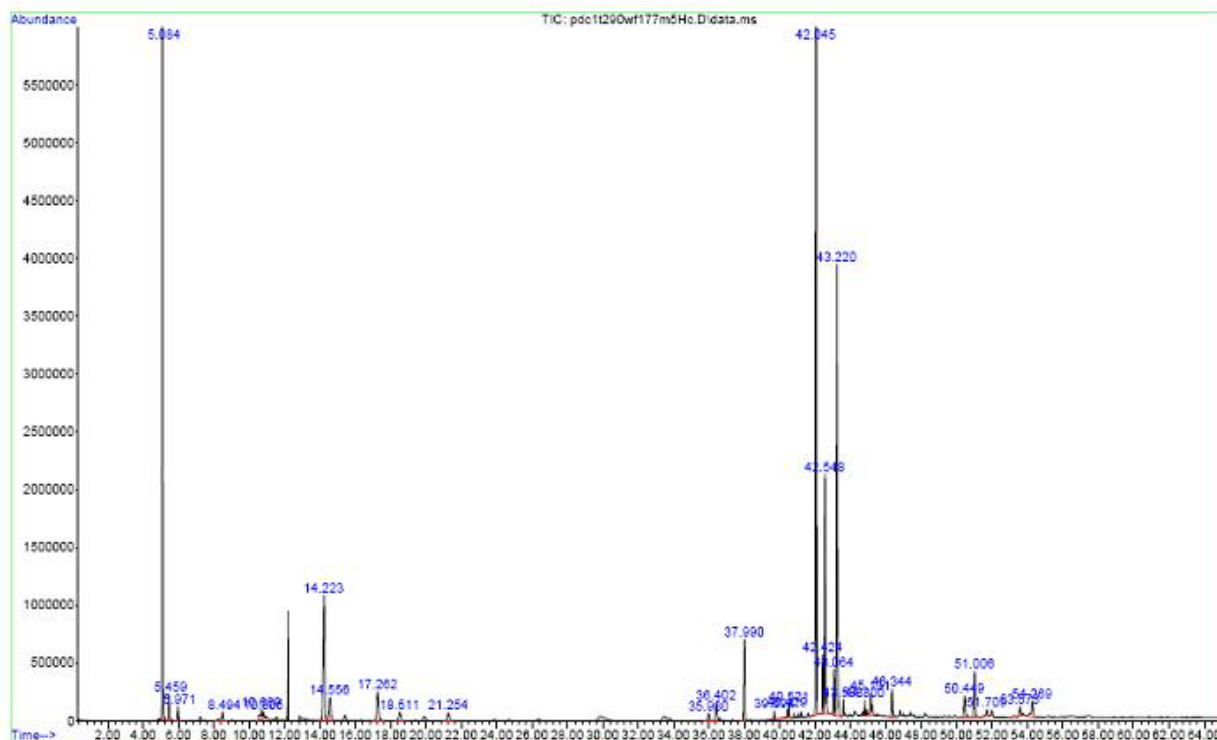


Figura 3.5. Cromatograma de reacción para el catalizador C1. $T = 290^{\circ}\text{C}$, $W/F_{O_2} = 177 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}/\text{mol}$.

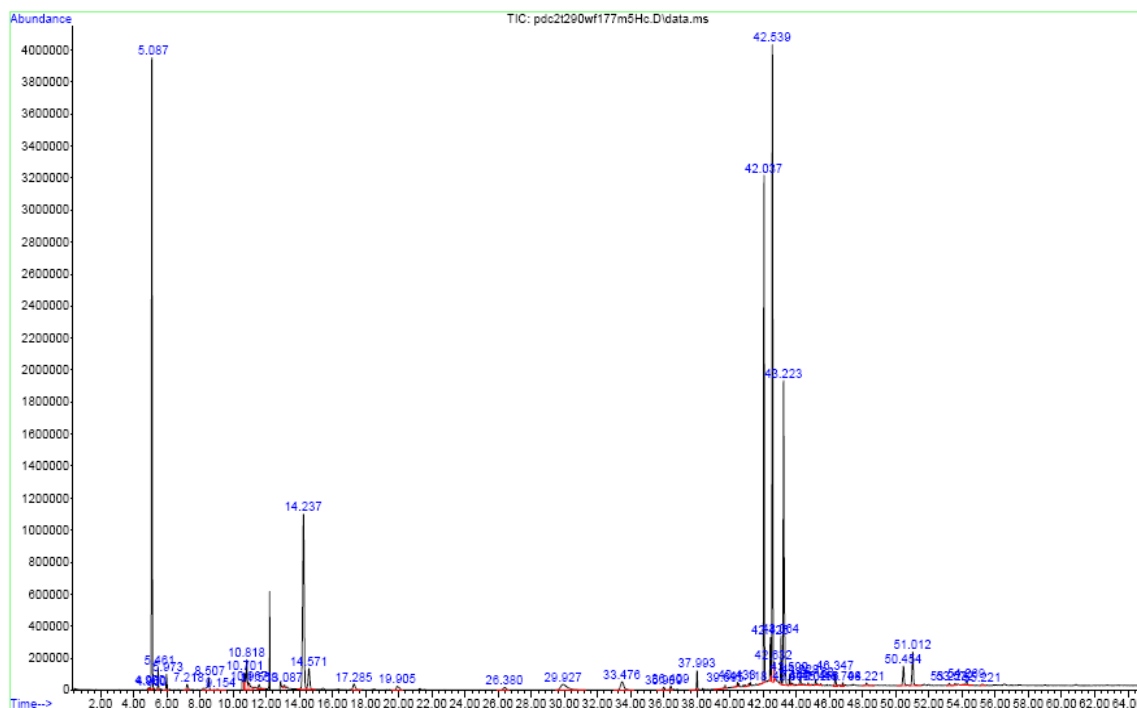


Figura 3.6. Cromatograma de reacción para el catalizador C2. $T = 290^{\circ}\text{C}$, $W/F_{O_2} = 177 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}/\text{mol}$.

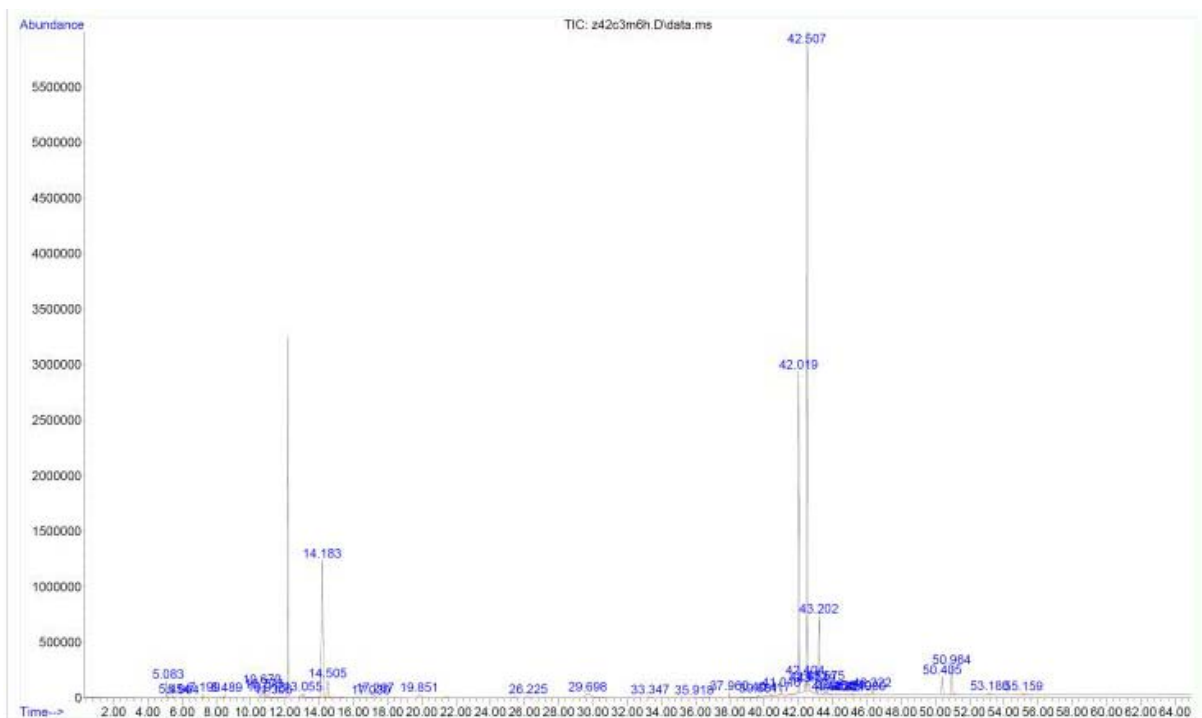


Figura 3.7. Cromatograma de reacción para el catalizador C3. $T = 290^{\circ}\text{C}$, $W/F_{\text{O}_2} = 177 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}/\text{mol}$.

Tabla 3.8. Respuestas obtenidas en modo SIM y SCAN para el ciclohexeno y el ISTD.

Nivel	CICLOHEXENO			SI (1,4-benzodioxano)			C ratio	R ratio SIM	R ratio SCAN
	Conc. mg/Kg	Resp. SIM	Resp. SCAN	Conc. mg/Kg	Resp. SIM	Resp. SCAN			
1	2295.5	178931069	239708987	1002.6	83821418	129781299	2.289	2.135	1.847
2	765.6	58735866	79816871	1002.6	84631249	131239635	0.764	0.694	0.608
3	383.6	19603781	27042127	1002.6	57099962	88873268	0.383	0.343	0.304
4	210.4	10862004	15054239	1002.6	58420810	91028959	0.210	0.186	0.165
5	656.4	34164182	46541324	1002.6	58852922	92297912	0.655	0.581	0.504
6	1084.8	55083698	75122503	1002.6	57327582	89804635	1.082	0.961	0.837

Tabla 3.9. Respuestas obtenidas en modo SIM y SCAN para el 1.3-ciclohexadieno y el ISTD.

Nivel	1.3-CICLOHEXADIENO			SI (1.4-benzodioxano)			C ratio	R ratio SIM	R ratio SCAN
	Conc. mg/Kg	Resp. SIM	Resp. SCAN	Conc. mg/Kg	Resp. SIM	Resp. SCAN			
1	2279.6	100964721	165058414	1002.6	61113894	95186106	2.274	1.652	1.734
2	760.2	37028689	60855230	1002.6	60792638	95394949	0.758	0.609	0.638
3	380.7	18922344	30895660	1002.6	60634815	95128226	0.380	0.312	0.325
4	209.1	10992628	18026127	1002.6	61969438	97141880	0.209	0.177	0.186
5	654.9	33613913	55089823	1002.6	63072399	99088526	0.653	0.533	0.556
6	1139.4	58060585	95346100	1002.6	63288515	98871415	1.136	0.917	0.964
7	944.7	49187829	81018346	1002.6	63626920	99718783	0.942	0.773	0.812

Tabla 3.10. Respuestas obtenidas en modo SCAN para el benceno y el ISTD.

Nivel	BENCENO			SI (1.4-benzodioxano)			C ratio	R ratio SIM	R ratio SCAN
	Conc. mg/Kg	Resp. SIM	Resp. SCAN	Conc. mg/Kg	Resp. SIM	Resp. SCAN			
1	2102.61	-	269904951	1002.6	62869861	129781299	2.097	-	2.080
2	701.23	-	89227928	1002.6	62198232	131239635	0.699	-	0.680
3	351.35	-	29995190	1002.6	62834795	88873268	0.350	-	0.338
4	192.68	-	14844912	1002.6	62422160	91028959	0.192	-	0.163
5	601.28	-	52998922	1002.6	64897432	92297912	0.600	-	0.574

Tabla 3.11. Respuestas en modo SIM y SCAN de la 2-ciclohexenona y el ISTD.

Nivel	2-CICLOHEXENONA			SI (1.4-benzodioxano)			C ratio	R ratio SIM	R ratio SCAN
	Conc. mg/Kg	Resp. SIM	Resp. SCAN	Conc. mg/Kg	Resp. SIM	Resp. SCAN			
1	995.6	49074873	56991507	1002.6	61113894	95186106	0.993	0.803	0.599
2	332.0	16375308	19138493	1002.6	60792638	95394949	0.331	0.269	0.201
3	166.3	8252920	9801129	1002.6	60634815	95128226	0.166	0.136	0.103
4	91.3	4738216	5675394	1002.6	61969438	97141880	0.091	0.076	0.058
5	286.0	14679977	17189244	1002.6	63072399	99088526	0.285	0.233	0.173
6	497.6	25427797	30393790	1002.6	63288515	98871415	0.496	0.402	0.307
7	412.6	21230836	25118248	1002.6	63626920	99718783	0.412	0.334	0.252

Tabla 3.12. Respuestas en modo SIM y SCAN del 2-ciclohexenol y el ISTD.

Nivel	2-CICLOHEXENOL			SI (1.4-benzodioxano)			C ratio	R ratio SIM	R ratio SCAN
	Conc. mg/Kg	Resp. SIM	Resp. SCAN	Conc. mg/Kg	Resp. SIM	Resp. SCAN			
1	2005.9	84137929	152225499	1002.6	64305723	99466703	2.001	1.308	1.530
2	668.6	27381836	50397584	1002.6	62527374	96860866	0.667	0.438	0.520
3	334.7	13830234	26001568	1002.6	63794771	99285377	0.334	0.217	0.262
4	183.1	7370826	14050261	1002.6	62031630	96668419	0.183	0.119	0.145
5	572.9	23920702	44435870	1002.6	64754193	100466662	0.571	0.369	0.442
6	945.3	38322331	71126827	1002.6	62278350	96220971	0.943	0.615	0.739
7	826.0	33047278	61190447	1002.6	61537144	95260655	0.824	0.537	0.642

Tabla 3.13. Respuestas en modo SIM y SCAN obtenidas para el fenol y el ISTD.

Nivel	FENOL			SI (1.4-benzodioxano)			C ratio	R ratio SIM	R ratio SCAN
	Conc. mg/Kg	Resp. SIM	Resp. SCAN	Conc. mg/Kg	Resp. SIM	Resp. SCAN			
1	3425.4	54295217	106189722	1002.6	23906284	36865396	3.416	2.271	2.880
2	1137.8	19091749	37372028	1002.6	25092799	39242427	1.135	0.761	0.952
3	572.3	9726475	19179838	1002.6	25182834	39482535	0.571	0.386	0.486
4	317.3	5338085	10585237	1002.6	25188113	39458347	0.316	0.212	0.268
5	1627.4	27985483	54774341	1002.6	25638458	40273380	1.623	1.092	1.360
6	3095.1	51482369	100721017	1002.6	24898407	39085573	3.087	2.068	2.577

Tabla 3.14. Respuestas en modo SIM y SCAN obtenidas para la 2-ciclohexiliden-ciclohexanona y el ISTD.

Nivel	2-CICLOHEXILIDEN-CICLOHEXANONA			SI (1.4-benzodioxano)			C ratio	R ratio SIM	R ratio SCAN
	Conc. mg/Kg	Resp. SIM	Resp. SCAN	Conc. mg/Kg	Resp. SIM	Resp. SCAN			
1	1667.0	141973180	227979662	1002.6	62869861	96426505	1.663	2.258	2.364
2	555.7	46819115	76894840	1002.6	62198232	97569969	0.554	0.753	0.788
3	278.2	23677231	38422930	1002.6	62834795	97392138	0.277	0.377	0.395
4	152.1	12865250	21912668	1002.6	62422160	101550007	0.152	0.206	0.216
5	476.1	41858143	31055216	1002.6	64897432	45988181	0.475	0.645	0.675

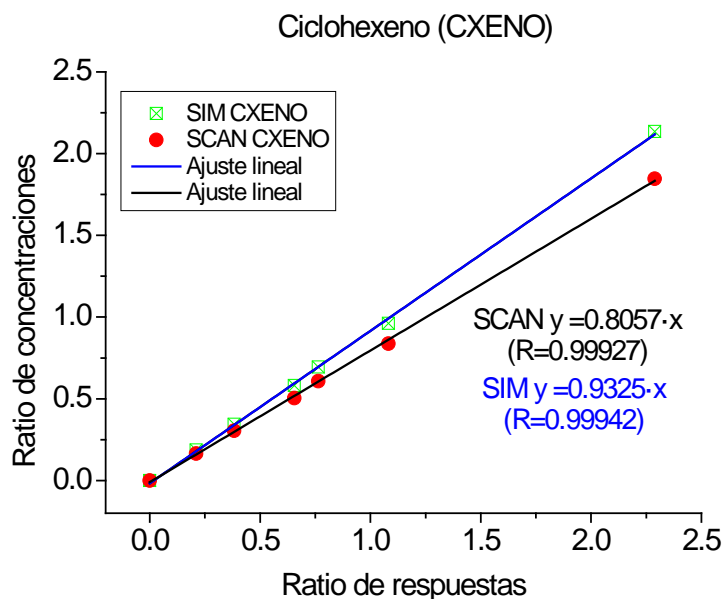


Figura 3.8. Curva de calibrado para el ciclohexeno. Respuesta en SIM y SCAN.

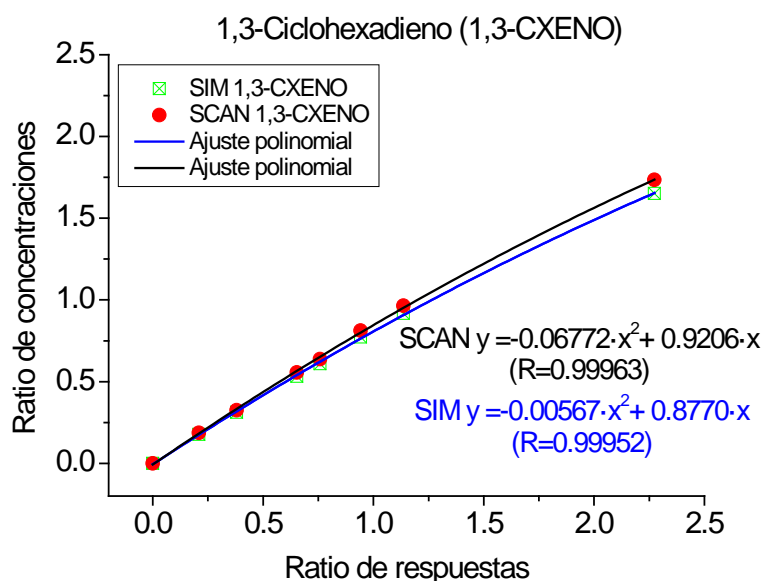


Figura 3.9. Curva de calibrado para el 1.3-ciclohexadieno. Respuesta en SIM y SCAN.

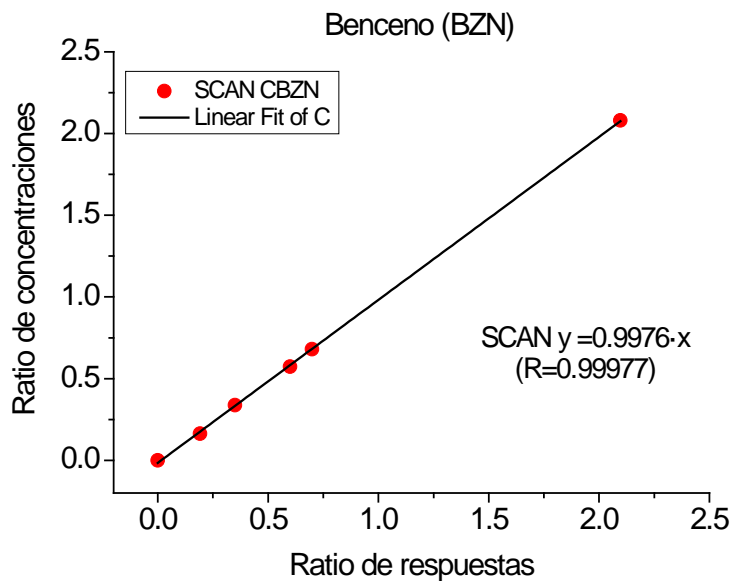


Figura 3.10. Curva de calibrado para el benceno. Respuesta en modo SCAN.

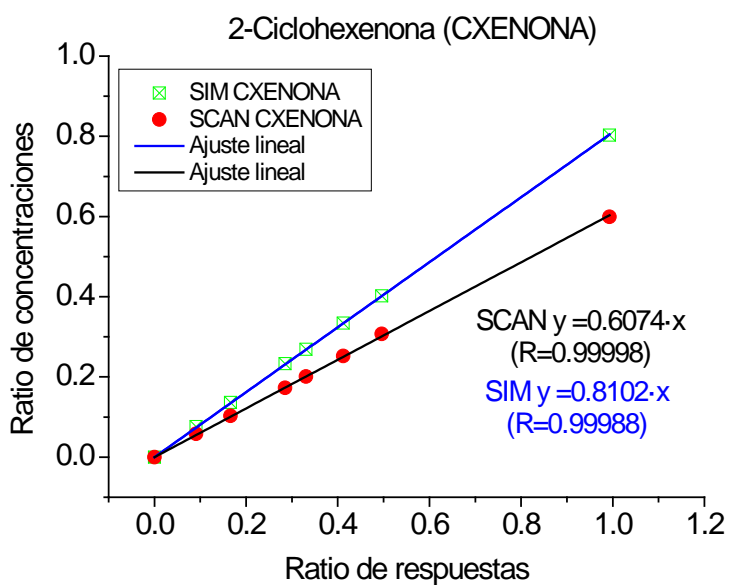


Figura 3.11. Curva de calibrado para la 2-ciclohexenona. Respuesta en modo SIM y SCAN.

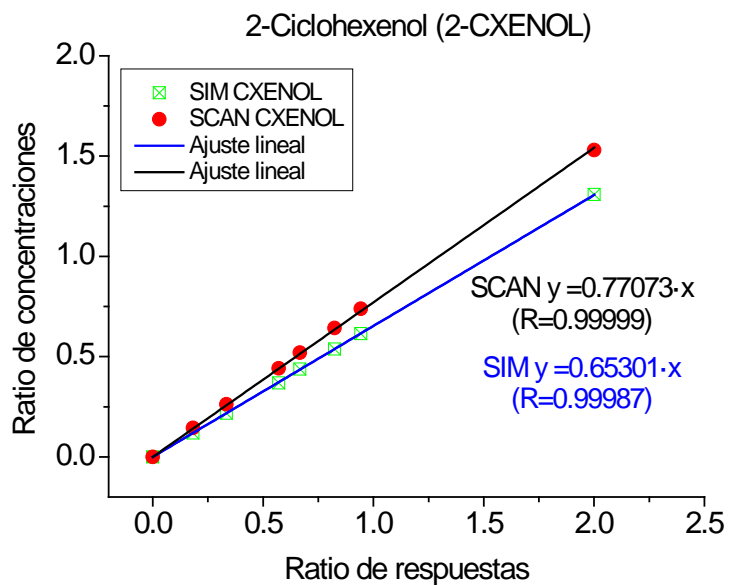


Figura 3.12. Curva de calibrado para el 2-ciclohexen-1-ol. Respuesta en modo SIM y SCAN.

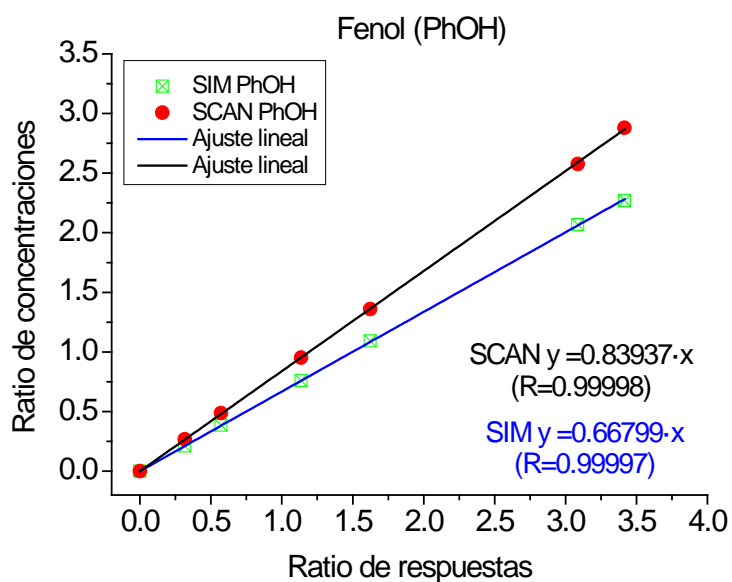


Figura 3.13. Curva de calibrado para el fenol. Respuesta en modo SIM y SCAN.

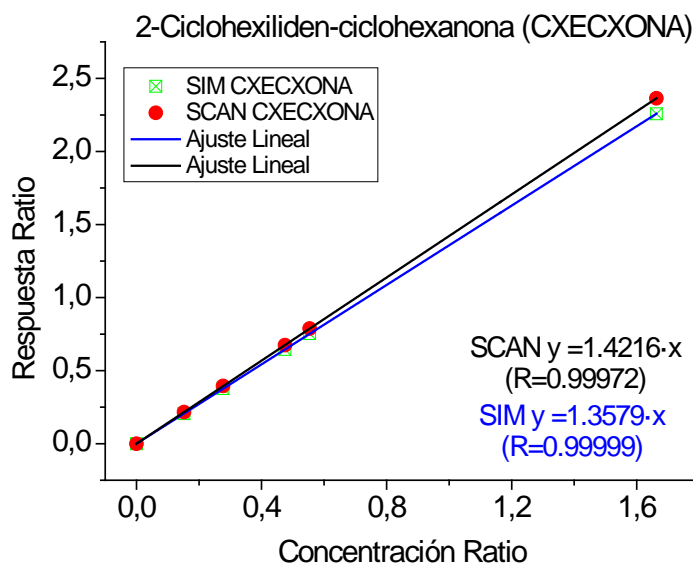


Figura 3.14. Curva de calibrado para la 2-ciclohexiliden-ciclohexanona en modo SIM y SCAN.

3.4.3. Determinación de agua mediante valoración de Karl-Fisher

La cantidad de agua se ha medido mediante el método de determinación volumétrica de Karl Fisher (KF). Para ello, se ha utilizado un equipo TitroMatic KF 1S-2B de CRISON. El tipo de programa, el tamaño de la muestra y el factor reactivo a elegir en función del contenido en agua de la muestra se recogen en la Tabla 3.15.

Como titulante y disolvente se han empleado Hydranal-Composite 5K (Fluka, 34816) e Hydranal-KetoSolver (Fluka, 34738), respectivamente. Como estándar de calibración se ha utilizado Hydranal- Water Standar 5.0 (Fluka, 34813).

Tabla 3.15. Programa, tamaño de muestra y factor reactivo.

Contenido de agua (%)	Tamaño de muestra (g)	Factor reactivo (mg/ml)	Consumo de titulante (ml)	Tipo de programa
10	0.1-0.2	5	2-4	Estándar
1	1	5	2	Estándar
0.1 (1000 ppm)	5-10	5	1-2	< 1%

3.5. Técnicas de caracterización de los catalizadores ensayados y equipos utilizados

En este apartado se describen las técnicas de caracterización utilizadas con el fin de determinar las propiedades físico-químicas de los catalizadores calcinados reducidos y usados. Los resultados obtenidos mediante el uso de estas técnicas servirán para tratar de correlacionarlos con el comportamiento de los catalizadores estudiados en este trabajo. En la Tabla 3.16 se resumen las técnicas empleadas, los equipos y la principal información que han proporcionado.

3.5.1. Adsorción-desorción con N_2 a 77K

Las propiedades texturales de los diferentes catalizadores se evaluaron mediante adsorción-desorción de N_2 a 77K. en un analizador Beckman Coulter SA3100. El área total aparente (S_{BET}), el volumen total de poros (V_p) y la distribución de tamaños de poro de BJH se han determinado a partir de los datos de la correspondiente isoterma de adsorción-desorción de N_2 líquido (77K). Previo a cada medida, la muestra se ha desgasificado a 290 °C durante 180 minutos. En la Figura 3.15 se muestra una fotografía del equipo utilizado.



Figura 3.15. Equipo Beckman Coulter SA3100.

Tabla 3.16. Técnicas de caracterización utilizadas.

PROPIEDAD.PARAMETRO A DETERMINAR	TÉCNICA	NOMENCLATURA	EQUIPO
Área superficial. y volumen de poros y distribución de tamaños de poro	Adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K	-	Equipo análisis isotermas de adsorción-desorción de N ₂
Composición de las fases cristalinas y tamaño de cristal	Difracción de rayos X	XRD	Difractómetro de rayos-X
Formación de depósitos de carbono en el catalizador	Análisis del contenido en carbono	TC	Modulo de medidas solidas en analizador de carbono orgánico total
Medida de la acidez. Distribución y tipos de centros ácidos	Desorción térmica programada de NH ₃	TPD-NH ₃	Ensayo de laboratorio. Cromatógrafo de gases con TCD
Superficie química de los catalizadores (composición química y estados de oxidación)	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X	XPS	Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X
Naturaleza y estructura de los depósitos de carbono (grupos funcionales)	Espectroscopia de infrarrojos de transformada de Fourier	FTIR	Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier
Propiedades texturales de los catalizadores	Microscopía electrónica de barrido	SEM	Microscopio electrónico de barrido
Naturaleza y estructura de los depósitos de carbono	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono 13 en estado sólido	RMN	Espectrómetro de resonancia magnética nuclear
Naturaleza y estructura de los depósitos de carbono Cambios de peso y cambios térmicos en función de la temperatura	Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial	TGA-DSC	Termobalanza
Dispersión. área superficial metálica y tamaño de cristal de las fases cristalinas	Descomposición N ₂ O	-	Ensayo de laboratorio. Cromatógrafo de gases con TCD
Resistencia mecánica	Dinamometría	-	Dinamómetro
Composición del catalizador y estructura cristalina.	Microscopia electrónica de transmisión	TEM	Microscopio electrónico de transmisión
Contenido en hidrógeno de los depósitos de carbono	Análisis elemental de hidrógeno	-	Microanalizador elemental

3.5.2. Difracción de rayos X

Mediante la difracción de rayos X (XRD) se han identificado las fases cristalinas de los catalizadores. El equipo empleado ha sido un difractómetro Philips X'Pert con radiación monocromática Cu K α ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) operando a 45 kV y 40 mA. Las medidas fueron registradas en pasos de 0.04° . con un tiempo de recuento de 1 segundo. en el rango de 2θ de $5-90^\circ$. Los análisis se realizaron en el Centro de Asistencia a la Investigación de Difracción de Rayos X de la Universidad Complutense de Madrid.

El tamaño de cristal de la fase cristalina se ha estimado mediante la ecuación de Debye-Scherrer (Cullity y Stock. 2001):

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

donde k es el factor de forma adimensional (para muestras en polvo. se usa un valor típico de 0.9). β es el ancho de la banda a media altura. del inglés FWHM "Full Width at Half Maximum" y θ es el ángulo de difracción (ley de Bragg). Los valores del ángulo de difracción. el FWHM y la distancia interplanar (o simplemente espaciado. del inglés "d-spacing") se obtienen de los difractogramas. En la Tabla 3.17 se recogen los d-spacing utilizados para las diferentes fases cristalinas de cobre.

Tabla 3.17. Espaciados empleados para las diferentes fases de cobre.

Fase cristalina de cobre	espaciado (nm)
Cu ⁰	0.208
Cu ⁺	0.245
Cu ²⁺	0.260

3.5.3. Análisis del contenido en carbono

El contenido en carbono total de los catalizadores. TC. se ha determinado mediante el analizador de carbono orgánico total TOC-V Shimadzu. empleando el módulo SSM-5000A de sólidos asociado. La muestra sólida se introduce en el horno de combustión que opera a 900°C . en presencia de un catalizador de Co_3O_4 y usando 500 mL/min de oxígeno. como gas portador. El contenido en carbono de la muestra es completamente oxidado a CO_2 y conducido al detector de infrarrojos del analizador TOC-V para su cuantificación. En la Figura 3.16 se muestra una fotografía del equipo utilizado.



Figura 3.16. Equipo TOC-V Shimadzu con sus diferentes módulos de análisis.

3.5.4. Desorción térmica programada de NH_3

Se ha determinado la acidez de los catalizadores mediante desorción térmica programada (DTP) de NH_3 . Antes de proceder con la adsorción de amoníaco, las muestras se trataron mediante una corriente de helio a 500 °C durante 1 h (usando una rampa de calentamiento de 25 °C /min). A partir de este tratamiento, las muestras se enfriaron a 100 °C, de nuevo, bajo un flujo de He y seguidamente se trataron con NH_3 durante 5 min a 100 °C. El amoníaco físicamente adsorbido se eliminó de la muestra usando una corriente de He durante 1 h a 100 °C. La DTP se llevo a cabo entre 100 y 500 °C con una rampa de temperatura de 10 °C/min. El NH_3 desorbido se analizó en continuo mediante un cromatógrafo de gases GC-15A Shimadzu, equipado con un detector de conductividad térmica.

Rynkowski y Paryjczak (1993), dependiendo de los valores de la temperatura de desorción, clasificaron los sitios ácidos dependiendo de su fortaleza, como débiles (150-250 °C), medios (250-350 °C) y fuertes (350-450 °C).

3.5.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Los análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se llevaron a cabo usando un espectrofotómetro modelo 5700C de la casa Physical Electronics® con radiación $\text{MgK}\alpha$ de 1253.6 eV. Para el análisis de los espectros de alta resolución del XPS, la posición del pico del C1s fue establecida en 284.5 eV y usada como referencia para posicionar los demás picos del espectro (Desimoni y col., 1990; Biniak y col., 1997). Los espectros de alta resolución se deconvolucionaron usando curvas tipo Gaussiana-Lorentziana. Los análisis se realizaron en los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación de Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X de la Universidad de Málaga.

Una vez obtenido el espectro de baja resolución e identificados los elementos que corresponden a cada uno de los picos, se obtienen los espectros de alta resolución o picos de cada elemento, gracias a los cuales pueden obtenerse los estados de oxidación de los distintos elementos de la muestra, así como información del tipo de enlace que forma con otros elementos presentes en la superficie.

3.5.6. Espectroscopía de infrarrojos de transformada de Fourier

Los grupos funcionales de los depósitos de carbono del catalizador se analizaron mediante espectroscopía de infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR). Para ello se utilizó un espectrómetro de infrarrojos con transformada de Fourier marca Nicolet modelo 5700, con 256 registros, a 4 cm^{-1} de resolución, en el rango espectral de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Para el análisis, la muestra se diluyó con KBr en una relación 1:250, y posteriormente se realizaron las correspondientes pastillas prensadas. Los análisis se realizaron en el Centro de Asistencia a la Investigación de Espectroscopía de infrarrojo-Raman-Correlación de la Universidad Complutense de Madrid.

3.5.7. Microscopía electrónica de barrido

Las propiedades texturales de los catalizadores se examinaron, también a través de la microscopía electrónica de barrido (SEM). Las micrografías electrónicas de barrido se obtuvieron usando un microscopio JEOL JSM-6400 operando a alto voltaje, de 20-25 kV. Las muestras fueron recubiertas de oro con el fin de hacerlas conductoras. Los análisis se realizaron en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica ubicado en la Universidad Complutense de Madrid.

3.5.8. Resonancia magnética nuclear de ^{13}C en estado sólido

Los espectros de resonancia de las muestras en estado sólido se registraron en un espectrómetro Bruker Avance-400-WB a 100.62 MHz para el ^{13}C . La glicina se utilizó como referencia para los desplazamientos químicos del ^{13}C . Los espectros de alta resolución mediante la técnica de giro con ángulo muerto (MAS) se registraron con una velocidad de hilado de 12 kHz, una anchura de pulso de $2.5\text{ }\mu\text{s}$, un tiempo de contacto de $5\text{ }\mu\text{s}$ y un retraso de reciclo de 5 s, y se llevaron a cabo con desacoplamiento de protones (Hesse y col., 1995). Los análisis se realizaron en el Centro de Asistencia a la Investigación de Resonancia Magnética Nuclear de la Universidad Complutense de Madrid. En la Figura 3.17 se muestra una fotografía del equipo utilizado.



Figura 3.17. Equipo Bruker Avance-400-WB.

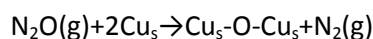
3.5.9. Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial

Las muestras se analizaron mediante un análisis termogravimétrico acoplado con un análisis térmico diferencial (TGA-DSC) para proporcionar datos acerca de la reactividad de los depósitos de coque tan bien como de la naturaleza de los mismos. Los diferentes análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en un termobalanza CI electronics. en condiciones no isotérmicas. Los experimentos se realizaron en atmósfera inerte (N_2), y en atmósfera de aire, utilizando un caudal total de 150 mL/min. la temperatura de la muestra se incrementó desde la temperatura ambiente hasta 900°C a una velocidad de calentamiento de 10°C / min.

3.5.10. Quimisorción de N_2O

El área superficial de cobre metal y la dispersión del cobre se midieron usando el método de quimisorción de óxido nitroso (Evans y col., 1983; Jun y col., 1998). Las muestras se reducen in situ con una mezcla de 95% nitrógeno-5% hidrógeno a 180 °C durante 18 horas. antes de la alimentación de N_2O . Seguidamente, la muestra se expone a pulsos de volumen conocido de 6.4% N_2O en He a 90 °C. Los gases de salida, N_2 y N_2O , se separaron usando una columna PLOT Q y se determinaron mediante un detector de conductividad térmica (Agilent 3000A Micro analizador GC).

La estequiometría molar del proceso es la siguiente:



donde Cu_s implica un átomo de cobre metal en la superficie. La dispersión se ha calculado como la relación de átomos de Cu en la superficie con el volumen total de átomos de Cu; el área superficial metálica de cobre como la división del área superficial de Cu entre el área total aparente BET; y el tamaño del cristal de cobre metálico se ha estimado mediante la siguiente relación:

$$\text{tamaño cristal de Cu} = 6000 \cdot (\text{contenido en Cu}) / (\text{área superficial de Cu}) \cdot (\text{densidad del Cu})$$

donde la densidad superficial de cobre es $1.46 \cdot 10^{19}$ átomos/m².

3.5.11. Dinamometría

La resistencia mecánica de los catalizadores se midió en términos de presión de ruptura, utilizando un dinamómetro Chatillon modelo LTMC. Los experimentos realizados consistieron en determinar la presión necesaria sobre la partícula de catalizador para provocar su ruptura, mediante un punzón cilindrocónico.

3.5.12. Microscopia electrónica de transmisión

La composición y estructura cristalina de los catalizadores se han evaluado también mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). El equipo empleado ha sido un microscopio JEOL JEM 4000EX que opera a 400 kV y está equipado con una sonda que permite un análisis semicuantitativo. En la preparación de estas muestras, una cantidad muy pequeña es diluida en acetona y conducida a un baño de ultrasonidos para alcanzar la máxima dispersión disponible. Después una gota de la disolución se deposita sobre la rejilla filmada con carbono para ser observada directamente una vez secada. Los análisis se realizaron en el Centro Nacional de Microscopia Electrónica ubicado en la Universidad Complutense de Madrid.

3.5.13. Análisis elemental de hidrogeno

El contenido en hidrogeno de los depósitos de carbono de los catalizadores fue determinado mediante análisis elemental usando un microanalizador elemental LECO CHNS-932. Los análisis se realizaron en el Centro de Asistencia a la Investigación de Microanálisis Elemental de la Universidad Complutense de Madrid.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

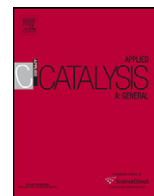
ARTÍCULO 1

Comparative dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone with commercial copper catalysts: Catalytic activity and impurities formed

Arturo Romero, Aurora Santos, Daniel Escrig, Ernesto Simón.

Applied Catalysis A: General 392 (2011) 19-27.

Factor de impacto: 3.903 (según JCR Edition Science, 2011)



Comparative dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone with commercial copper catalysts: Catalytic activity and impurities formed

Arturo Romero^{a,*}, Aurora Santos^a, Daniel Escrig^b, Ernesto Simón^a

^a Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spain

^b UBE Corporation Europa S.A., Polígono Industrial El Serrallo s/n, 12100 Castellón, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 July 2010

Received in revised form 4 October 2010

Accepted 18 October 2010

Available online 12 November 2010

Keywords:

Alumina

Catalyst

Chromium

Copper

Cyclohexanol

Cyclohexene Cyclohexanone

Dehydrogenation

Phenol

Zinc

ABSTRACT

Catalytic dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone has been carried out on phase gas in a continuous fixed bed reactor under atmospheric pressure. Copper chromite and copper zinc oxide catalysts have been checked. Effect of temperature (in the range 250–290 °C) and spatial time in reactor have been studied. The catalytic activity has been evaluated in terms of cyclohexanone yields and impurities from secondary reactions of dehydration and dehydrogenation of cyclohexanol have also been identified and quantified by GC/MS.

Catalysts have been characterized by X-ray diffraction, temperature programmed desorption of ammonia and BET surface area measurement. High activity was confirmed by copper-based catalysts under the operating conditions, concerning the size and dispersion of the copper specie. It was also found that catalysts with alumina and chromium exhibit higher dehydration capacity, being cyclohexene the main impurity obtained. For a given cyclohexanone yield the impurities from dehydrogenation reactions showed similar trends for the three catalysts tested. Phenol was the main impurity obtained by dehydrogenation.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

Nomenclature

d_p	particle diameter (mm)
ρ_p	particle density (g cm^{-3})
ρ_L	bed density (g cm^{-3})
S_{BET}	BET surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
V_p	pore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
WHSV	weight hourly space velocity (h^{-1})
Y_{ONE}	cyclohexanone percentage yield (%)
Y_j	impurity j percentage yield (%)
$Y_{\text{H}_2\text{O}}$	water percentage yield (%)
Y_{H_2}	total yield of hydrogen (%)
$Y_{\text{H}_2 \text{ imp}}$	hydrogen yield from impurities (%)
$S_{\text{H}_2 \text{ imp}}$	selectivity to hydrogen from impurities

1. Introduction

Catalytic dehydrogenation of cyclohexanol to produce cyclohexanone is an important industrial process especially in producing

ϵ -caprolactam, main raw material in the manufacture of nylon-6. As a polyamide fiber raw material must increasingly fulfill meet higher purity requirements [1]. The impurities can come from the products formed in the transformation stages of the reagents as dehydrogenation of cyclohexanol, which is a critical process, where is necessary to minimize the impurities that affect seriously the later stages. From an industrial point of view, the heterogeneous catalytic gas-phase dehydrogenation at atmospheric pressure is severely restricted by highly endothermic reaction ($\Delta H = 65 \text{ kJ/mol}$) and thermodynamic equilibrium [2], and also includes a complex consequent-parallel reactions, where cyclohexanone selectivity decreases because of an increase of the impurities yields [3,4].

There are two methods for dehydrogenation of cyclohexanol, at low temperature, from 200 to 300 °C, and at high temperature, from 350 to 450 °C. Copper oxide based catalyst is usually used at low temperature [4–18]. Metals such as Zn, Cr, Fe, Ni, alkali metals, alkaline earth metals, and thermally stable metal oxides (Al, Si, and Ti) are added. Chromia acts as a structural promoter because it increases the BET surface area and also inhibits the sintering of copper particles [19]. Zinc calcium oxide has been used at high temperature. Copper catalysts are not used at high temperature to avoid sintering of the copper [20].

In the recent years, more attention has been paid in literature to these low temperature catalysts compared to high temperature.

* Corresponding author. Tel.: +34 913944171; fax: +34 913944171.

E-mail address: aromeros@quim.ucm.es (A. Romero).

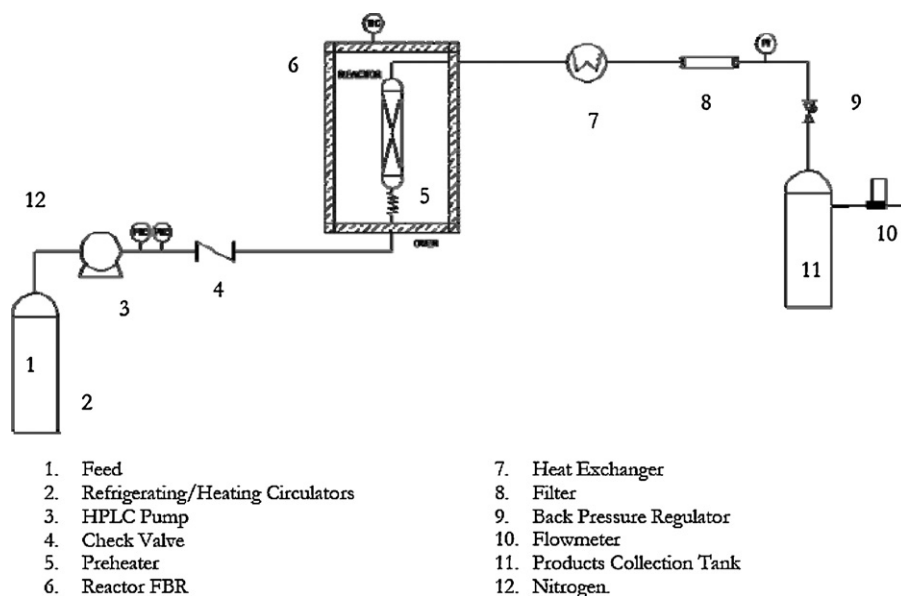


Fig. 1. Experimental setup for cyclohexanol dehydrogenation.

Cesar et al. [9] used a bimetallic catalyst adding Co to Cu/SiO₂ and a commercial Cu/SiO₂ catalyst. Fridman and Davydov [10] tested a Cu/Mg, Cu/Zn and Cu/Zn/Al catalysts. Siva Kumar et al. [14] examined a Cu/ZnO based catalysts promoted with Cr₂O₃ and La₂O₃–Cr₂O₃ as double promoter. Ji et al. [15] used a Cu/SiO₂ and Cu–ZnO/SiO₂ catalysts. Nagaraja et al. [16,17] tested a Cu/MgO catalyst, Cu–Cr₂O₃/MgO promoted catalyst and a commercial Cu-1800P catalyst.

Many researchers have analyzed the influence of the support, the preparation method and copper loading on both the activity and selectivity to cyclohexanone of different copper-containing catalysts, to increase the conversion of cyclohexanol to cyclohexanone. In these works, both cyclohexanol conversion and cyclohexanone yield data are well documented. However, to our best knowledge, few results about the impurities and their corresponding yields can be found. Cyclohexene from cyclohexanol dehydration and phenol from cyclohexanol dehydrogenation are in general the impurities identified by authors [4,7,15].

The present study was carried out to evaluate the performance of copper chromite and copper zinc oxide catalysts for dehydrogenation of cyclohexanol at different temperatures and spatial times in reactor. The catalytic activity was studied in terms of cyclohexanone yield. Moreover, the main dehydration and dehydrogenation impurities from cyclohexanol were identified and quantified by GC/MS. Results obtained for activity and selectivity were also discussed attending the catalyst properties.

2. Experimental

2.1. Chemicals and catalysts

Cyclohexanol (Sigma–Aldrich, 105899), cyclohexanone (Fluka, 29135), benzene (Fluka, 12540), cyclohexene (Aldrich, 24,099-0), phenol (Riedel-de Haën, 33517), 2-cyclohexen-1-one (Fluka, 29255), 2-cyclohexylidene-cyclohexanone (Alfa-Aesar, L09798) and 1,4-benzodioxan (Aldrich 179000) have been used as reactants or standards. Three commercial catalysts have been employed. Copper chromite catalysts, Cu-1230 (crushed, 1.7 × 4.7 mm) and Cu-0203 (tablets, 3.1 × 3 mm), were supplied by Engelhard, and copper zinc oxide catalyst, T-2130 (tablets, 3 × 3 mm), was provided by Süd-Chemie.

2.2. Catalytic activity

Catalytic dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone on gas phase was carried out at atmospheric pressure in a continuous flow fixed-bed reactor made of a stainless-steel tube with 0.85 cm internal diameter and 25 cm length. The bed was filled with 10 g of each catalyst. The bed volume was completed with nonporous glass spheres, inert glass wool and stainless-steel wire mesh. As pretreatment the catalysts were reduced with 95% nitrogen 5% hydrogen at 180 °C for 18 h (GHSV = 1100 h⁻¹). A detailed scheme of the experimental setup is given in Fig. 1.

The temperature reactions were 250 and 290 °C. Before the start of the reaction the catalyst was stabilized with N₂ at temperature reaction. Once the reaction is finished, the catalyst was flushed one hour in N₂ flow and later was also cooled at room temperature in nitrogen atmosphere. Cyclohexanol was fed with 5 wt.% cyclohexanone to avoid the cyclohexanol solidification (mp 22 °C). The addition of cyclohexanone in the raw material does not affect the results of impurities obtained. Feed was pumped through high precision pump. The liquid flow rate was changed from 0.1 to 1 mL min⁻¹ (WHSV from 0.43 to 5.80 h⁻¹). The vapour effluent from the reactor was cooled at 20 °C and liquid and gas phase were separated and collected, and liquid phase was analyzed by chromatography. The catalysts were run for 6 h under operations conditions for each experiment. After 2 h of reaction, the steady state was achieved. No changes in catalyst activity during this period of time were observed. The steady state samples were analyzed and these values were used for all subsequent calculations. We have confirmed the absence of external and internal mass transport resistances by changing particle diameter and superficial velocity. Moreover, pressure drop in fixed bed was negligible.

2.3. Catalysts characterization

BET surface area and pore volume were determined using N₂ adsorption method at liquid nitrogen temperature (77 K) on a Beckman Coulter SA3100 Analyzer. Before each measurement, the sample was degassed at 563 K for 60 min.

XRD patterns were recorded on a Philips X'Pert diffractometer, using monochromated Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), operating at 45 kV and 40 mA. The measurements were recorded in steps of 0.04° with a count time of 1 seg. in the 2 Theta range of 5–90°.

The acidity was determined by NH₃-TPD. Before the adsorption of ammonia, the samples were treated under helium at 500 °C (from 25 to 500 °C in 20 min.) for 1 h. The samples were then cooled at 100 °C in He flow, and then treated with a NH₃ flow for 5 min at 100 °C. The physisorbed ammonia was eliminated by flowing He for 1 h at 300 °C. The NH₃-TPD was run between 100 and 500 °C at 10 °C/min and followed by an on-line gas chromatograph, GC-15A from Shimadzu, provided with a thermal conductivity detector.

2.4. Analytical methods

Cyclohexanol and cyclohexanone were analyzed by GC/FID (HP 6890 GC-FID). Impurities of the cyclohexanol dehydrogenation were analyzed by GC/MS (HP 6890N GC MSD 5975B). For both analysis a HP-INNOWAX 19091N- 133 (crosslinked PEG) 30 m × 0.25 mm \varnothing_1 × 0.25 μ m column were used. 1,4-benzodioxan was used as ISTD for calibration.

Standards used for quantitative analysis were calibrated from their commercial products. The impurities identified not available as commercial products (2-cyclohexyl-cyclohexanone, 2-cyclohexylidene-cyclohexanol and 2-cyclohexyl-cyclohexanol) were assigned to the response of 2-cyclohexylidene-cyclohexanone.

3. Results and discussion

3.1. Catalysts characterization

Table 1 summarizes the physico-chemical properties of the reduced catalysts. As can be observed, C1 catalyst presents major BET surface area due to the presence of alumina in its composition. In C2 and C3 catalysts the BET surface area are provided by copper chromite and zinc oxide, respectively [19].

The NH₃-TPD profiles and the deconvolution of the NH₃-TPD curves for reduced catalysts are shown in Fig. 2. The area under these curves is the total amount of NH₃ desorbed over the range of temperature. Based on the desorption temperature, the acid sites can be classified as weak (150–250 °C), medium (250–350 °C) and strong (350–450 °C) [27]. The acidity depending on their strengths is reported in Table 1. C1 catalyst presents highest amount of moderate acid sites and a significant amount of strong acid sites. These acid sites show C1 catalyst as the most acidic, also due to alumina. C2 and C3 catalysts do not exhibit acidity.

The XRD patterns of the calcined and reduced catalysts of C1, C2 and C3 are shown in Fig. 3. The copper crystallite size was estimated from Debye–Scherrer equation from the XRD patterns of the reduced catalysts. These data are also summarizes in Table 1.

C1 catalyst. The XRD results of the calcined and reduced catalysts show that C1 is an amorphous catalyst where the intensity of crystalline phases is very low. The calcined catalyst presents peaks corresponding to chromate and chromite. In the calcined catalyst CuO is in the amorphous phase. After reduction the peaks of Cu⁺ and Cu⁰ species appear and the chromate and chromite ones disappear. Some authors have observed that when the Cr content is high (44 wt.% in the form of copper chromite for C1), copper species in XRD are found as copper (I) oxide and metallic copper, and Cr containing species cannot be seen by XRD, which suggests that the copper species are highly dispersed and exists in amorphous phase [14,21]. In the reduced catalyst, Cu₂O and Cu⁰ crystallites size are distinguished. The size of Cu₂O is minor than Cu⁰.

C2 catalyst. The XRD patterns indicate that after reduction in an atmosphere of hydrogen, the peaks of CuO disappear and the peaks of Cu⁰ appear. In the calcined catalyst the CuCr₂O₄ specie is hardly distinguished and is maintained in reduced catalyst. Some authors observed that copper chromite is not reduced in an atmosphere

Table 1
Physico-chemical properties of reduced catalysts.

Commercial catalyst	Composition, wt. %	Cu, wt. %	Physical and chemical properties					Acidity, μ mol NH ₃ g ⁻¹		Phases XRD		Cu crystallite size, nm	
			d_p mm	ρ_p g cm ⁻³	ρ_s g cm ⁻³	S_{BET} , m ² g ⁻¹	V_p , cm ³ g ⁻¹	Weak	Moderate	Strong	Total	Reduced	Reduced
C1	CuO,15 CuCr ₂ O ₄ ,44 BaCrO ₄ ,12 Al ₂ O ₃ ,29	24	1.6	1.50	1.17	121.8	0.300	38	206	74	318	Cu Cu ₂ O	15.5 8.8*
C2	CuO,72 CuCr ₂ O ₄ ,26 C graphite,2	65	3.17	3.33	2.20	13.5	0.040	4	14	2	20	Cu CuCr ₂ O ₄ C graphite	27.2
C3	CuO,33 ZnO,66 C graphite,1	26	3	2.30	1.76	43.4	0.223	3	27	0	30	Cu ZnO C graphite	9

* Corresponding to Cu₂O phase.

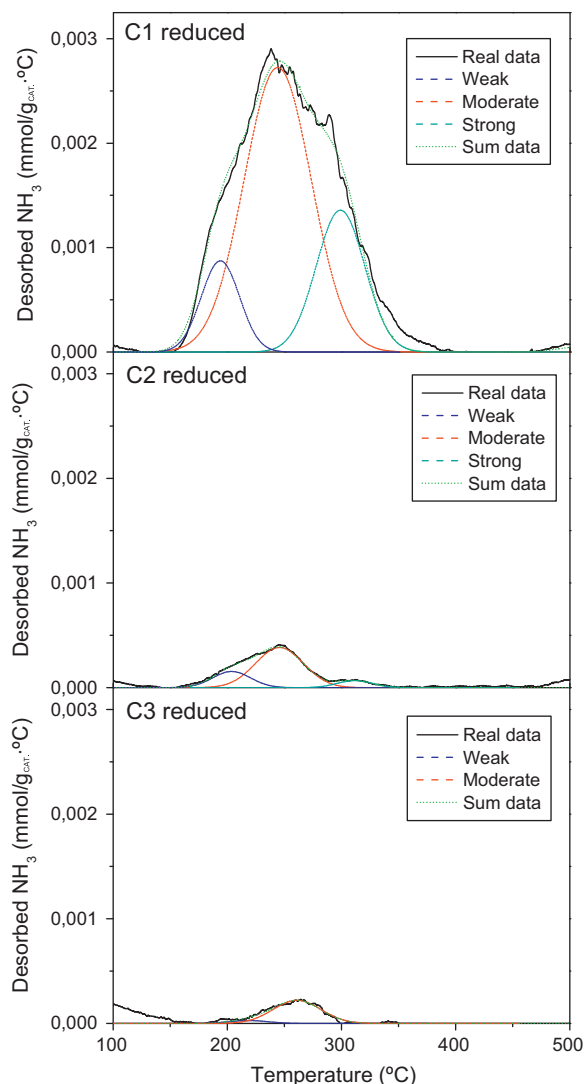


Fig. 2. NH₃-TPD patterns and deconvoluted NH₃-TPD curves for reduced catalysts of C1, C2 and C3.

of hydrogen [19,22]. Cu⁰ crystallite size of C2 is a higher than Cu⁰ and Cu₂O crystallite sizes in C1. Minor BET surface area and major Cu content (65 wt.%) suggests that C2 catalyst presents lower Cu dispersion.

C3 catalyst. The XRD data of the calcined and reduced catalyst indicate that CuO is transformed into Cu⁰. The XRD profile of zinc oxide has not been affected by reduction. The low intensity of the CuO specie diffraction peaks may suggests that the copper is highly dispersed in the zinc oxide phase [23,24]. For C3 catalyst, the Cu⁰ crystallite size is smaller than that in C1 and C2 but in the same order of magnitude as Cu₂O of the C1 catalyst. Presence of smaller Cu⁰ crystallite size, major BET surface area and minor Cu content than C2, are a clear indication of higher copper dispersion in C3 catalyst.

3.2. Catalytic activity

The main impurities generated in dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone at 250 and 290 °C with C1, C2 and C3 catalysts have been identified and quantified by GC/MS. These impurities (acronyms, formula, weight molecular, CAS number and molecular structure) are given in Table 2. It is noted that these impurities are obtained from dehydration (CXEN, BZN, CXCXONA,

CXCXOL, CXECXONE and CXECXOL) and dehydrogenation reactions (CXENONE, PHOH and BZN). Benzene has been associated to both processes, as it may be obtained as the result of dehydration and further dehydrogenation of cyclohexanol. In order to confirm the assignments of the identified compounds the MS library standards of these compounds have been analyzed and used for calibration. The coincidence of retention time and spectrum between the standards and the run products allows validating the assignments done. The impurities identified not available as commercial products (2-cyclohexyl-cyclohexanone, 2-cyclohexylidene-cyclohexanol and 2-cyclohexyl-cyclohexanol) were assigned to the response of 2-cyclohexylidene-cyclohexanone. Spectrum of the peaks associated to these impurities match spectrum of these compounds on the MS library NIST 5.0 with a quality higher than 95%.

From the composition of liquid samples at the collection tank, after separating hydrogen, the molar flows of cyclohexanone, F_{ONE} , and impurities, F_j , are determined, as mol h⁻¹. Cyclohexanone percentage yield, Y_{ONE} , is defined as:

$$Y_{\text{ONE}} = \frac{F_{\text{ONE}} - F_{\text{ONEo}}}{F_{\text{OLO}}} \times 100 \quad (1)$$

The catalytic activity for C1, C2 and C3 catalysts is presented in Fig. 4 as cyclohexanone percentage yield vs. weight hourly space velocity, WHSV, at both temperatures 250 and 290 °C. As can be seen, the catalyst C3 presents higher cyclohexanone percentage yield at both temperatures tested, being even better behavior at 290 °C especially at low weight hourly space velocity (WHSV). The major catalytic activity of C3 could be ascribed to smaller Cu crystallite size and higher dispersion, as reported several authors for Cu–Zn catalysts [6,14,16,18].

It is also observed at these low values of WHSV that as the reaction approaches at equilibrium, cyclohexanone percentage yield does not further increase, and even shows a maximum beyond which starts down the cyclohexanone formed, suggesting that undesirable reactions from cyclohexanone are taking place. Calculated equilibrium conversion for cyclohexanol dehydrogenation to cyclohexanone, at the conditions employed, were about 70% at 250 °C and 80% at 290 °C.

The percentage yield for an impurity j is calculated as the ratio of molar flow of impurity j to the molar flow of cyclohexanol fed to the reactor, and is given as percentage:

$$Y_j = \frac{F_j}{F_{\text{OLO}}} \times 100, \quad j \neq \text{ONE} \quad (2)$$

It was found that the mass balance of cyclohexanol reacted fits quite adequately with the cyclohexanone formed and the impurities obtained.

Results obtained for impurities from dehydration and dehydrogenation reactions are detailed below.

3.3. Impurities from dehydration reactions

Water is directly formed by both dehydration from cyclohexanol to cyclohexene and condensation among six carbon cycles. In this last way, 2-cyclohexylidene-cyclohexanone (CXECXONE), 2-cyclohexyl-cyclohexanone (CXCXONE), 2-cyclohexylidene-cyclohexanol (CXECXOL) and 2-cyclohexyl-cyclohexanol (CXCXOL) are formed.

Molar flow of water to molar flow of cyclohexanol fed to the reactor ratio, denominated molar water yield, $Y_{\text{H}_2\text{O}}$, is calculated from dehydration impurities by stoichiometry, as follows:

$$Y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{F_{\text{H}_2\text{O}}}{F_{\text{OLO}}} \times 100 \cong Y_{\text{CXEN}} + Y_{\text{CXCXOL}} + Y_{\text{CXCXONE}} + Y_{\text{CXECXOL}} + Y_{\text{CXECXONE}} + Y_{\text{BZN}} \quad (3)$$

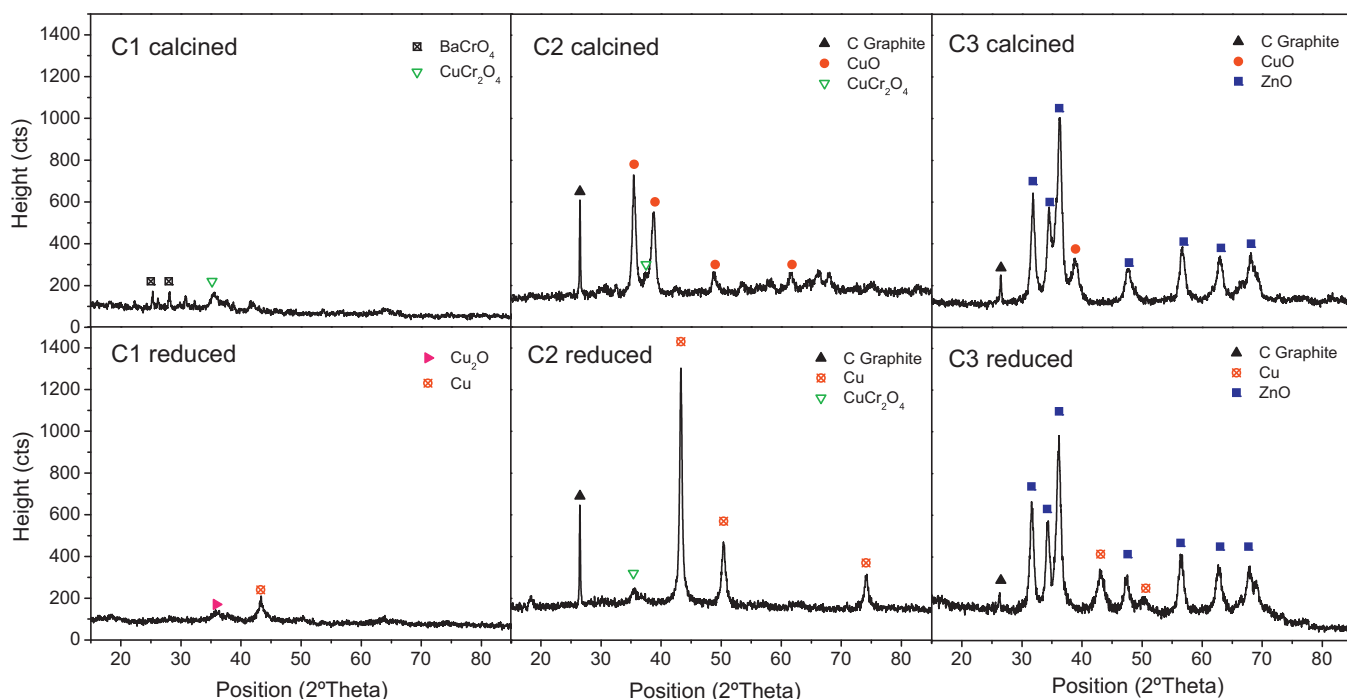


Fig. 3. XRD patterns of calcined and reduced catalysts of C1, C2 and C3.

In Fig. 5 water percentage yield vs. cyclohexanone percentage yield for each catalyst and temperature tested is shown. As can be seen the dehydration reactions are highly favored by C1 catalyst. These results for C1 are in accordance with the aforementioned NH_3 -TPD results. The dehydrating effects of alumina in the compo-

sition of dehydrogenation catalysts have already been described in literature [4,7,25,26]. In C2 catalyst the amount of formed water is also remarkable. Nagaraja et al. [17] found that the largest amount of chrome (44% by weight in the form of copper chromite for C1 catalyst, and 26% for C2) in copper chromite catalysts induces dehydrating effects. From Fig. 5 it can be noticed the great influ-

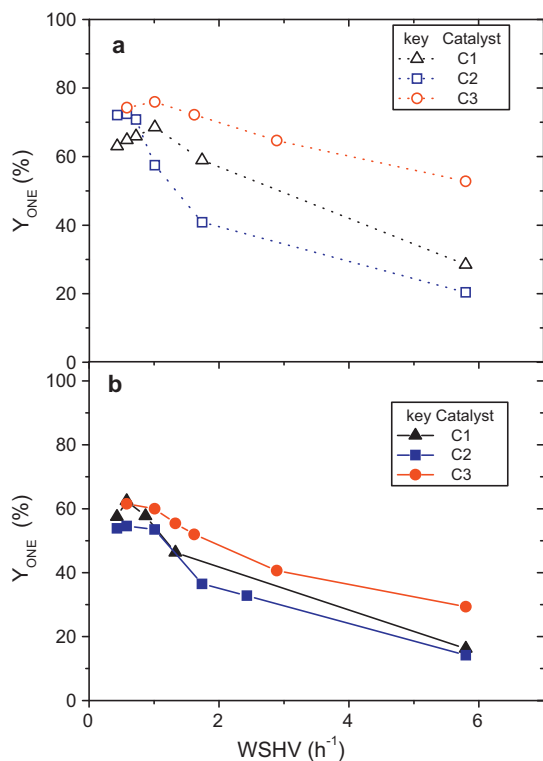


Fig. 4. Cyclohexanone percentage yield as a function of WHSV for each catalyst and temperature tested, (a) 290 °C and (b) 250 °C.

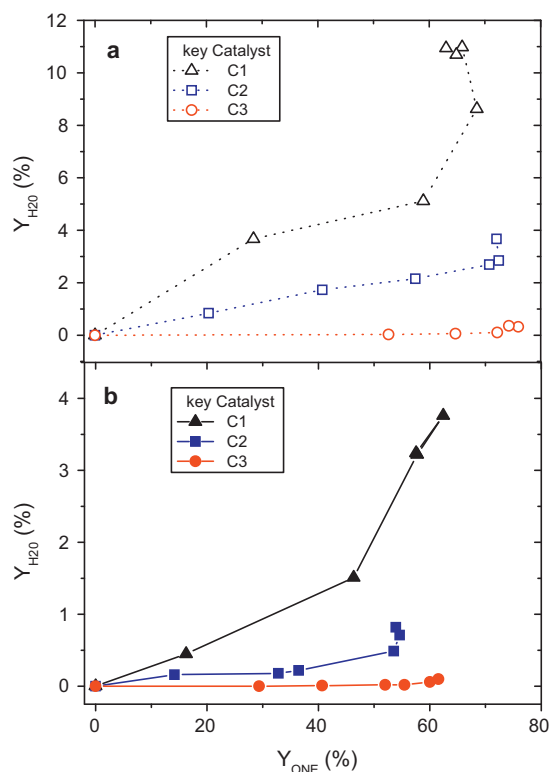



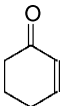
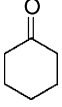
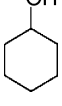
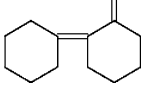
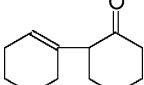
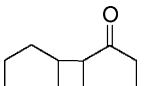
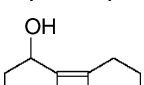
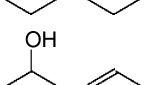
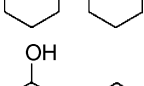


Fig. 5. Water percentage yield as function of cyclohexanone percentage yield for each catalyst and temperature tested, (a) 290 °C and (b) 250 °C.

Table 2
Detected and quantified impurities.

Compound	Acronym	Formula	MW	CAS#	Molecular structure
Benzene	BZN	C ₆ H ₆	78	71-43-2	
Cyclohexene	CXEN	C ₆ H ₁₀	82	110-83-8	
Phenol	PhOH	C ₆ H ₆ O	94	108-95-2	
2-Cyclohexen-1-one	CXENONE	C ₆ H ₈ O	96	930-68-7	
Cyclohexanone	ONE	C ₆ H ₁₀ O	98	108-94-1	
Cyclohexanol	OL	C ₆ H ₁₂ O	100	108-93-0	
2-Cyclohexylidene-cyclohexanone				1011-12-7	
	CXEXONE	C ₁₂ H ₁₈ O	178		
2-(1-Cyclohexenyl) cyclohexanone				1502-22-3	
2-Cyclohexyl-cyclohexanone	CXCXONE	C ₁₂ H ₂₀ O	180	90-42-6	
2-Cyclohexylidene-cyclohexanol				100314-24-7	
	CXEXCOL	C ₁₂ H ₂₀ O	180		
2-(1-Cyclohexenyl) cyclohexanol				66500-79-6	
2-Cyclohexyl-cyclohexanol	CXCXOL	C ₁₂ H ₂₂ O	182	6531-86-8	

ence of temperature on the dehydration yield. Water production rises when temperature increases. As expected, this effect is more remarkable for C1 and C2.

In Figs. 6–9 profiles of main impurities from dehydration reaction at 250 and 290°C are shown. Cyclohexene yield is shown in Fig. 6, sum of 2-cyclohexylidene-cyclohexanone and 2-cyclohexyl-cyclohexanone yield is given in Fig. 7, sum of 2-cyclohexylidene-cyclohexanol and 2-cyclohexyl-cyclohexanol yield in Fig. 8 and benzene yield in Fig. 9 yield values are given as molar percentages.

As compared with the results in Figs. 5 and 6 it is deduced that the main impurity from dehydration reactions for C1 and

C2 catalysts is cyclohexene. A significant rate of formation of this impurity is obtained at low cyclohexanone yield and consequently high cyclohexanol concentration (highest values of WHSV). Therefore, it is assumed, as it usually done in literature, that cyclohexene is directly formed from cyclohexanol dehydration. Influence of temperature on cyclohexene yield is similar to the observed one for water yield. The amount of cyclohexene produced in C3 catalyst is almost negligible at both temperatures.

Sum of CXEXONE and CXCXONE shows a similar trend to that observed for cyclohexene. Rate of formation of both impurities is negligible at low cyclohexanone yield (medium rich in cyclohex-

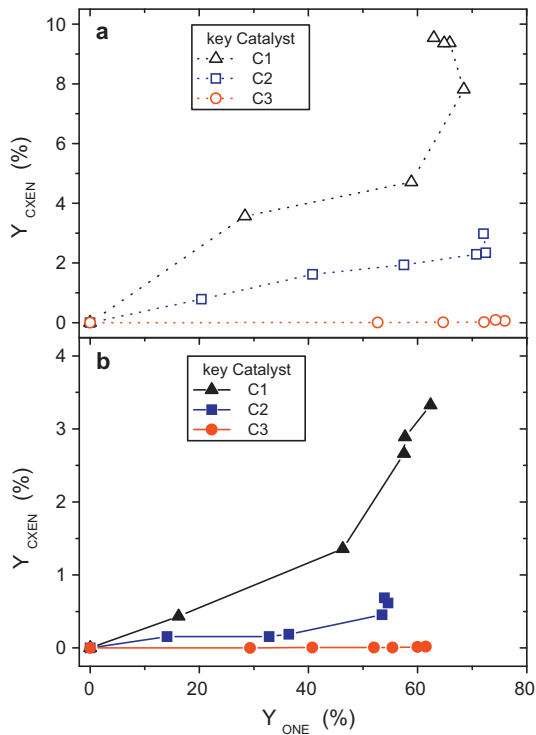


Fig. 6. Cyclohexene percentage yield as a function of cyclohexanone percentage yield for each catalyst and temperature tested, (a) 290 °C and (b) 250 °C.

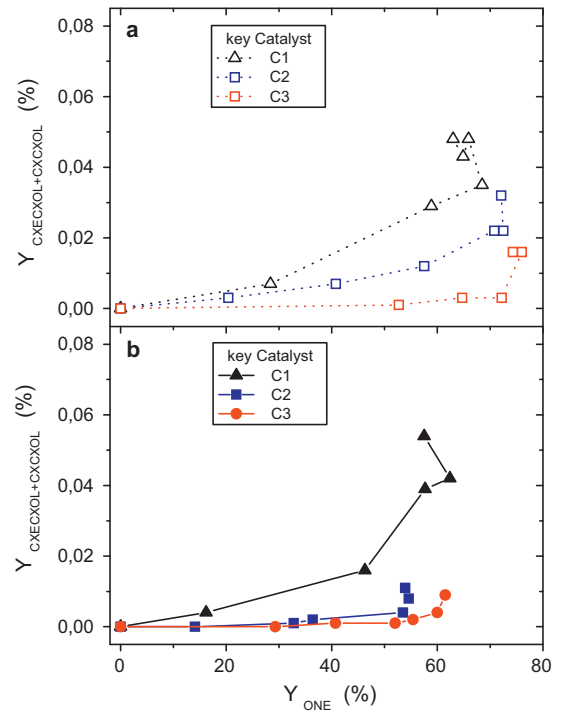


Fig. 8. Sum of 2-cyclohexylidene-cyclohexanol and 2-cyclohexyl-cyclohexanol percentage yield as a function of cyclohexanone percentage yield for each catalyst and temperature tested, (a) 290 °C and (b) 250 °C.

anol). Therefore, it is assumed that these are produced mainly from cyclohexanone. Consequently, the yield for this lumping specie is higher in C1 than in C2 while C3 shows the lower amount for the three catalysts considered. It is also noticed an increase on the

amount of these impurities as temperature rises, being this effect more remarkable in C1 and C2. The higher acidity due to the large amount of acid sites on alumina for C1 catalyst explains the highest activity on dehydration reactions.

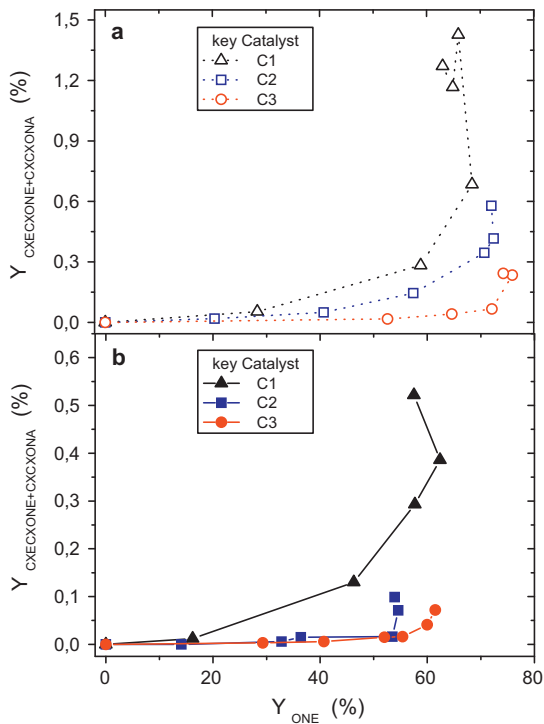


Fig. 7. Sum of 2-cyclohexylidene-cyclohexanone and 2-cyclohexyl-cyclohexanone percentage yield as a function of cyclohexanone percentage yield for each catalyst and temperature tested, (a) 290 °C and (b) 250 °C.

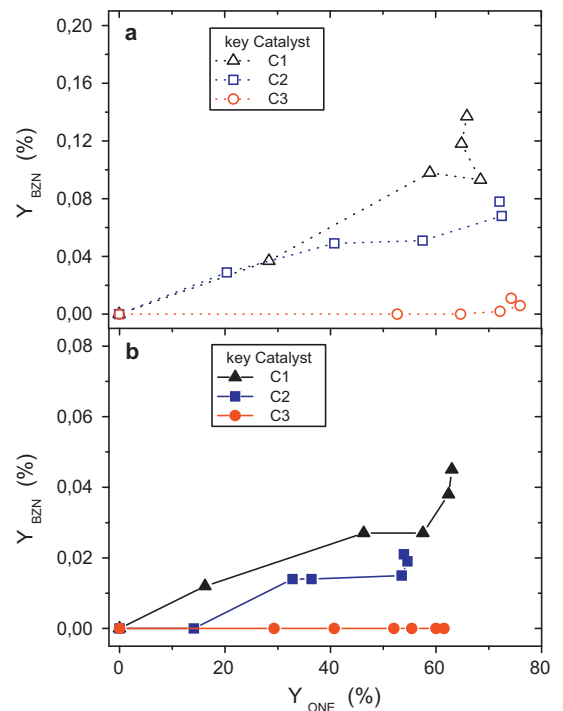


Fig. 9. Benzene percentage yield as a function of cyclohexanone percentage yield for each catalyst and temperature tested, (a) 290 °C and (b) 250 °C.

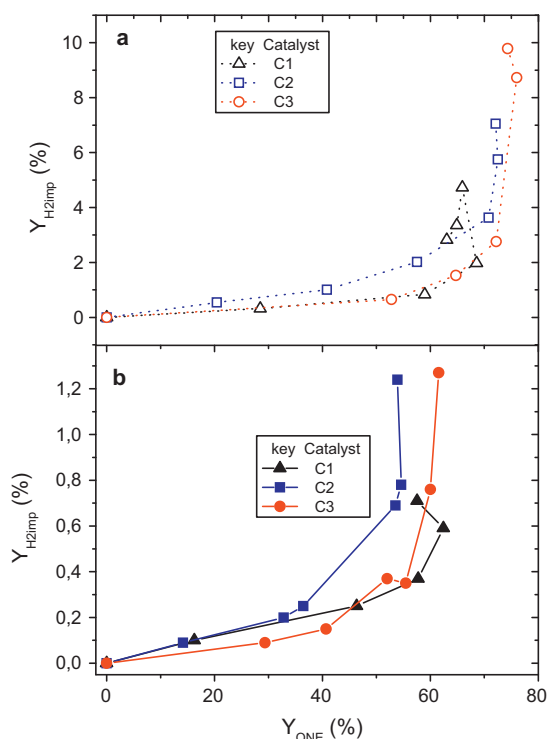


Fig. 10. Hydrogen percentage yield from impurities as a function of cyclohexanone percentage yield for each catalyst and temperature tested, (a) 290 °C and (b) 250 °C.

The sum of CXEXOL and CXCXOL yield, shown in Fig. 8, is always much lower than that corresponding to CXEXONE and CXCXONE but following a similar trend. Rate of formation of both impurities is lower at low cyclohexanone yield (medium rich in cyclohexanol) but the slope is higher than observed for the sum of CXEXONE and CXCXONE. Therefore, it is assumed that the lumped sum of CXEXOL and CXCXOL is produced from condensation of cyclohexanone and cyclohexanol.

A remarkable finding is that significant amounts of cyclohexene (Fig. 6) are obtained from low cyclohexanone yields (media rich in cyclohexanol) but the profiles of condensation impurities in Figs. 7 and 8 are growing exponentially as the reaction approaches at equilibrium (media rich in cyclohexanone).

Benzene yield is shown in Fig. 9. This impurity could be obtained from cyclohexanol dehydration followed by dehydrogenation, in agreement with that previously proposed in literature [7]. In fact, benzene profile agrees with the cyclohexene one in Fig. 6. On the other hand, the amount of this impurity formed in C1 and C2 is two orders of magnitude lower than the corresponding cyclohexene produced. Again, as temperature increases the yield of the impurity rises.

3.4. Impurities from dehydrogenation reactions

By stoichiometry a total yield of hydrogen, Y_{H_2} , defined as the molar flow of hydrogen to molar flow of cyclohexanol fed to the reactor ratio, is calculated. Hydrogen yield from impurities, $Y_{H_2 \text{ imp}}$, which excludes the cyclohexanone produced, has been also obtained. These hydrogen yields are given as percentages and defined by the following expressions:

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{\text{OLo}}} \times 100 = Y_{\text{ONE}} + 2 \times Y_{\text{CXENONE}} + 3 \times Y_{\text{PhOH}} + 2 \times Y_{\text{BZN}} \quad (4)$$

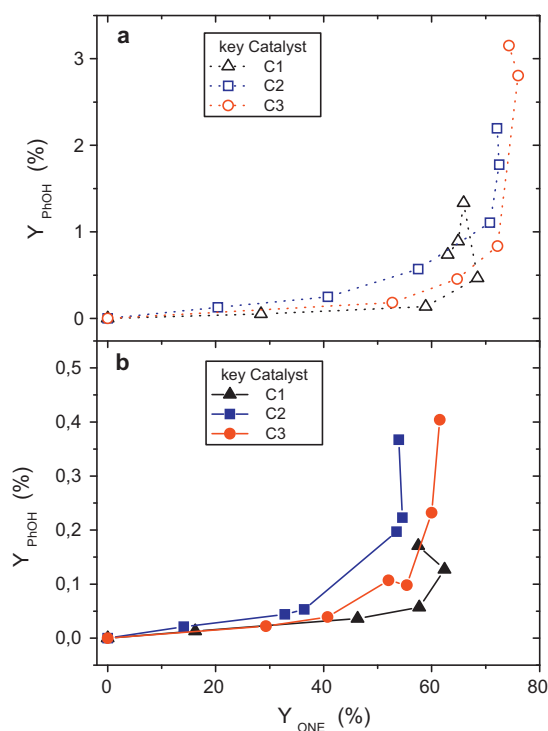


Fig. 11. Phenol percentage yield as a function of cyclohexanone percentage yield for each catalyst and temperature tested, (a) 290 °C and (b) 250 °C.

$$Y_{H_2 \text{ imp}} = \frac{F_{H_2 \text{ imp}}}{F_{\text{OLo}}} \times 100 = 2 \times Y_{\text{CXENONE}} + 3 \times Y_{\text{PhOH}} + 2 \times Y_{\text{BZN}} \quad (5)$$

The values obtained of hydrogen yield from impurities vs. cyclohexanone yield are shown in Fig. 10, for the three catalysts and

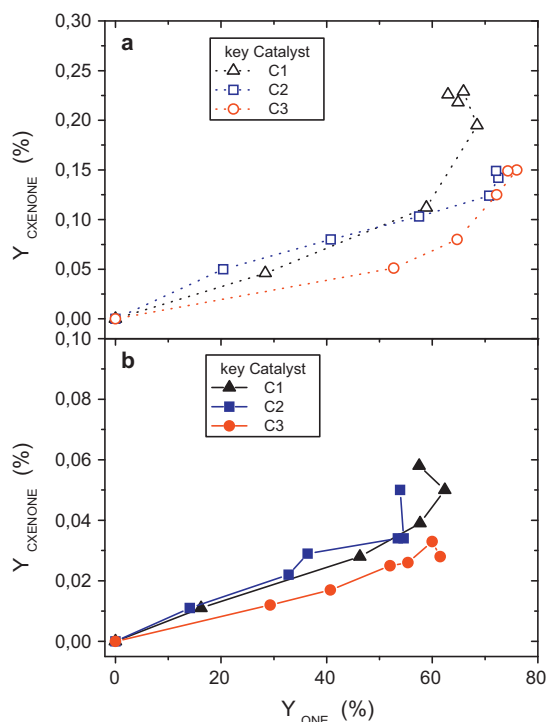


Fig. 12. 2-Cyclohexen-1-one percentage yield as a function of cyclohexanone percentage yield for each catalyst and temperature tested, (a) 290 °C and (b) 250 °C.

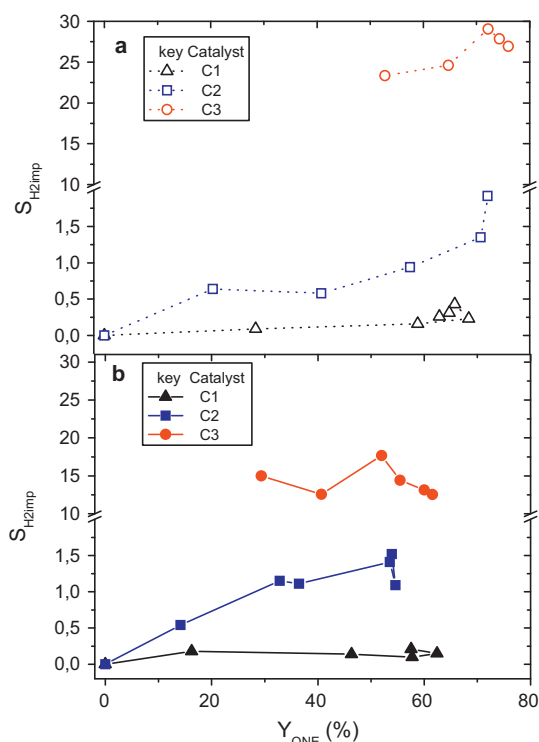


Fig. 13. Selectivity to hydrogen from impurities as a function of cyclohexanone percentage yield for each catalyst and temperature tested, (a) 290 °C and (b) 250 °C.

both temperature tested. As can be seen in this figure, the profile of hydrogen from impurities is similar for the three catalysts. Moreover, formation of hydrogen is quite low at low cyclohexanone yield and increases exponentially as the reaction approaches at equilibrium. At these last conditions the media is rich in cyclohexanone with lower concentration of cyclohexanol. As temperature increases also the hydrogen produced due to formation of impurities does.

In Figs. 11 and 12 are shown phenol and 2-cyclohexen-1-one yields, respectively, as percentage, vs. cyclohexanone yield. These are the main impurities from dehydrogenation reactions found in this work. Benzene yield was already shown in Fig. 9.

As can be observed in Figs. 11 and 12 the profiles of impurities PhOH and 2-CXENONE are quite similar for the three catalysts. Therefore, from these results in Figs. 11 and 12, it can be inferred that no differences can be noticed for both copper sites, Cu^+ and Cu^0 , on dehydrogenation activity.

Phenol is the most important impurity from dehydrogenation and a slightly major amount is generated by the C3 catalyst. Besides, phenol amount produced is quite low at low cyclohexanone yield but increases exponentially as the reaction approaches at equilibrium (media rich in cyclohexanone). Rate of formation of phenol is negligible at low cyclohexanone yield (medium rich in cyclohexanol). Therefore, it is assumed that phenol is produced mainly from cyclohexanone, being this a remarkable finding. Selectivity to hydrogen from impurities is obtained as:

$$S_{H_2 imp} = \frac{Y_{H_2 imp}}{Y_{H_2O}} \quad (6)$$

values obtained for $S_{H_2 imp}$ vs. cyclohexanone percentage yield are shown in Fig. 13 for each catalyst and temperature tested. As can

be seen in Fig. 13 higher hydrogen selectivity increases as follows $C3 > C2 > C1$, being this in agreement with the dehydration capacity obtained for these catalysts.

4. Conclusions

Impurities from dehydration reactions were due to the presence of alumina or chromium in the catalyst. Moreover, as acidity increases so does the dehydration impurities.

For the three catalysts used few differences are obtained in the profile of impurities from dehydrogenation reactions vs. cyclohexanone yield, being phenol the impurity produced in higher amounts. Therefore both species Cu^+ and Cu^0 can be considered active in dehydrogenation and phenol formation.

Amounts of phenol and condensation impurities grow exponentially when reactions approach to the equilibrium suggesting that they are formed from cyclohexanone, which even explain the maximum of cyclohexanone yield observed in Fig. 4.

Although the three catalysts tested were active in cyclohexanol dehydrogenation it was noticed that higher activity was obtained with catalyst containing the smaller copper crystallite size.

Acknowledgment

This work was funded by the Spanish Ministry of Science and Innovation under contract CTM 2006-00317 and PET 2008-0130. The authors express their gratitude to UBE Corporation Europe S.A. for its support and Süd-Chemie AG by catalyst supply.

References

- [1] J. Ritz, H. Fuchs, H. Kieczka, W.C. Moran, Caprolactam, in: F.Th. Cambell, R. Pfefferkorn, J.R. Rounsaville (Eds.), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A5, Wiley-VCH, Weinheim, 1986, pp. 31–50.
- [2] H.A. Wittcof, B.G. Reuben, Industrial Organic Chemical, John Wiley & Sons, Inc., 1996, pp. 253–264.
- [3] G. Gut, R. Jaeger, Chem. Eng. Sci. 37 (1982) 319–326.
- [4] N.V. Nikiforova, K.A. Zhavnerko, Petrol. Chem. URSS 14 (1974) 25–31.
- [5] Y.-M. Lin, I. Wang, C.-T. Yeh, Appl. Catal. 41 (1988) 53–63.
- [6] C.H. Sivaraj, M. Reddy, B. Kanta, P. Rao, Appl. Catal. 45 (1988) L11–L14.
- [7] F.T.M. Mendes, M. Schmal, Appl. Catal. A 163 (1997) 153–164.
- [8] A. Romero, A. Santos, P. Yustos, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 1557–1560.
- [9] D.V. Cesar, C.A. Peréz, V.M.M. Salim, M. Schmal, Appl. Catal. A 176 (1999) 205–212.
- [10] V.Z. Fridman, A.A. Davydov, J. Catal. 195 (2000) 20–30.
- [11] P. Tétényi, Z. Paál, J. Catal. 208 (2002) 494–496.
- [12] V.Z. Fridman, A.A. Davydov, J. Catal. 208 (2002) 497–498.
- [13] V.Z. Fridman, A.A. Davydov, K. Titievsky, J. Catal. 222 (2004) 545–557.
- [14] V. Siva Kumar, S. Sreevardhan Reddy, A.H. Padmasri, B. David Raju, I. Ajitkumar Reddy, K.S. Rama Rao, Catal. Commun. 8 (2007) 899–905.
- [15] D. Ji, W. Zhu, Z. Wang, G. Wang, Communication 8 (2007) 1891–1895.
- [16] B.M. Nagaraja, V. Siva Kumar, V. Shashikala, A.H. Padmasri, S. Sreevardhan Reddy, B. David Raju, K.S. Rama Rao, J. Mol. Catal. A: Chem. 223 (2004) 339–345.
- [17] B.M. Nagaraja, A.H. Padmasari, P. Seetharamulu, K. Hari Prasad Reddy, B. David Raju, K.S. Rama Rao, J. Mol. Catal. A: Chem. 278 (2007) 29–37.
- [18] K.V.R. Chary, K.K. Seela, D. Naresh, P. Ramakanth, Catal. Commun. 9 (2008) 75–81.
- [19] J.M. Campos-Martín, A. Guerrero-Ruiz, J.L.G. Fierro, J. Catal. 156 (1995) 209–212.
- [20] M.V. Twigg, Catalyst Handbook, 2nd ed., Wolfe, 1989 (Chapter 6).
- [21] Z. Wang, J. Xi, W. Wang, G. Lu, J. Mol. Catal. A: Chem. 191 (2003) 123–124.
- [22] G. Bai, X. Fan, H. Wang, J. Xu, F. He, H. Ning, Catal. Commun. 10 (2009) 2031–2035.
- [23] R.G. Herman, K. Klier, G.W. Simmons, B.P. Finn, J.B. Bulko, T.P. Kobylinski, J. Catal. 56 (1979) 407–429.
- [24] S. Menta, G.W. Simmons, K. Klier, R.G. Herman, J. Catal. 57 (1979) 339–360.
- [25] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quirós, A.A. Romero, Appl. Catal. A Gen. 243 (2003) 93–107.
- [26] F. García-Ochoa, A. Santos, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 2626–2632.
- [27] J.M. Rynkowski, T. Paryjczak, M. Lenik, Appl. Catal. A Gen. 106 (1993) 73–83.

ARTÍCULO 2

Study of the deactivation of copper-based catalysts for dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone

Ernesto Simón, Juana Maria Rosas, Aurora Santos, Arturo Romero.

Catalysis Today 187 (2012) 150– 158.

Factor de impacto: 3.407 (según JCR Edition Science, 2011)



Study of the deactivation of copper-based catalysts for dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone

Ernesto Simón, Juana María Rosas, Aurora Santos, Arturo Romero*

Dpto Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense Madrid, Ciudad Universitaria S/N, 28040 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 July 2011

Received in revised form 5 October 2011

Accepted 11 October 2011

Available online 9 November 2011

Keywords:

Cyclohexanol
Cyclohexanone
Dehydrogenation
Copper
Deactivation

ABSTRACT

Catalytic dehydrogenation of cyclohexanol was carried out in the gas phase in a continuous fixed bed reactor under atmospheric pressure. Two commercial catalysts composed by copper chromite and copper zinc oxide were tested. The activity of the catalysts was evaluated at 250 °C, with a weight hourly space velocity of 2.89 h⁻¹ and at times on stream (TOS) higher than 400 h. A slow deactivation of the catalysts was observed during the reaction, obtaining an activity reduction of 50% at TOS = 350 h, but maintaining 30% conversion at these conditions. Yield higher than 97% to cyclohexanone was obtained with both catalysts, in all the range of TOS studied. The main impurity observed was phenol, obtained from dehydrogenation reaction, and cyclohexene, only obtained with the copper chromite catalysts, and derived from cyclohexanol dehydration. The results of stability and selectivity with these catalysts are better than others reported in the literature. The main causes of the activity loss are associated to the coke deposition over the copper active sites and the increase of the copper metallic crystallite size. The copper zinc oxide also presents a slight blockage of the porous structure due to coke deposition, what can also decrease the catalyst activity.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Cyclohexanone is an important intermediate of the chemical industry. Among its different applications, cyclohexanone is used as raw material for caprolactam manufacture, which is the monomer of nylon 6. Cyclohexanone is mainly produced through the catalytic dehydrogenation of cyclohexanol. From an industrial point of view, the heterogeneous catalytic gas-phase dehydrogenation, at atmospheric pressure, is severely restricted by highly endothermic reaction ($\Delta H = 65$ kJ/mol) and thermodynamic equilibrium [1,2].

Two different conditions for the catalytic dehydrogenation of cyclohexanol can be considered depending on the reaction temperature used: at low temperature, from 200 to 300 °C; and at high temperature, from 350 to 450 °C. Furthermore, two different kinds of catalysts can be used to produce this reaction: copper-based and zinc calcium oxide catalysts, respectively. Recently, most of the studies are carried out with catalysts based on copper formulations. They present a highly dispersed copper phase, when they are carefully reduced; and they usually operate under mild conditions (200–300 °C) [3–7]. These copper catalysts are not used at high temperature due to copper sintering [8]. Metals such as Zn, Cr, Fe, Ni, alkali metals, alkaline earth metals, and thermally

stable metal oxides (Al, Si, and Ti) are added to the copper catalysts to enhance their properties. Among the different additives, chromium oxide is frequently used, because it acts as a structural promoter, increasing the BET surface area and also inhibiting the sintering of copper particles [9,10]. The addition of ZnO is also very useful because it promoted the dispersion and stability of the resulting copper catalysts [11,12].

The cyclohexanol dehydrogenation reaction has been widely studied in our research group. In previous papers, we have focused on the identification of the different impurities obtained in this reaction, formed in the transformation stages of the reagents (oxidation, hydrogenation, dehydrogenation, oximation, Beckmann rearrangement, etc.), which affect seriously the final fiber properties; and on the proposal of a kinetic model that describes both the cyclohexanol conversion to cyclohexanone and the phenol production (main impurity of this reaction) [13,14].

Other important factor governing an adequate catalyst selection for an industrial application is deactivation resistance during a long run test. To our best knowledge little works have been published on the deactivation of the copper catalysts for cyclohexanol dehydrogenation reaction. In these works, some of the catalysts tested suffered deactivation, although the authors did not carry out a deep study of the deactivation causes [4,15].

In the present work, we have evaluated the behaviour of two different commercial copper based catalysts on the catalytic dehydrogenation of cyclohexanol, to establish correlations between

* Corresponding author.

E-mail address: aromeros@quim.ucm.es (A. Romero).

physicochemical properties and the catalytic activity of calcined, reduced and used catalysts. Furthermore, changes on the catalyst during cyclohexanol dehydrogenation at different times on stream have been also analyzed with the objective to determine the possible deactivation causes (coke depositions, active phase modifications, thermal sintering or physical modifications) [16], as well as the possibility of the catalyst regeneration.

2. Experimental

2.1. Chemical and catalysts

Cyclohexanol (Sigma–Aldrich, 105899), cyclohexanone (Fluka, 29135), phenol (Riedel-de Haën, 33517) and cyclohexene (Fluka, 29230) have been used as reactants or standards. Two commercial catalysts were used: copper chromite catalysts, Cu-0230 (tablets, 3.1 mm × 3.1 mm) supplied by Engelhard, with a weight composition of 72% CuO, 26% CuCr₂O₄ and 2% graphite; and copper zinc oxide catalyst, T-2130 (tablets, 3 mm × 3 mm), provided by Süd-Chemie, with a weight composition of 33% CuO, 66% ZnO and 1% graphite. For the sake of simplicity, Cu-0203 is denoted as C1, while T-2130 as C2.

2.2. Catalytic activity

Catalytic dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone in the gas phase was carried out at atmospheric pressure in a continuous fixed-bed reactor made of a stainless-steel tube. 10 grams of catalyst are loading in each test. The bed volume was completed with nonporous glass spheres, inert glass wool and stainless-steel wire mesh. As pretreatment, the catalysts were reduced with 95% nitrogen–5% hydrogen at 180 °C for 18 h (gas hourly space velocity, GHSV = 1100 h⁻¹). The reaction temperature was 250 °C. Before the reaction starting, the catalyst was stabilized with N₂ at the reaction temperature. Cyclohexanol was fed with a 5 wt.% cyclohexanone to avoid the cyclohexanol solidification (melting point, m.p. 22 °C). The liquid flow rate was 0.5 mL min⁻¹ (weight hourly space velocity, WHSV = 2.89 h⁻¹). The vapour effluent from the reactor was cooled at 20 °C and liquid and gas phase were separated and collected. Liquid phase was subsequently analyzed by GC/FID and GC/MS.

2.3. Catalyst characterization

BET surface area (S_{BET}) and pore volume (V_p) of the catalysts were determined using the N₂ adsorption–desorption technique at -196 °C performed by a Beckman Coulter SA3100 analyzer. Before each measurement, the sample was outgassed at 563 K for 120 min.

The total carbon (TC) was determined by catalytically aided combustion oxidation at 900 °C, with a Co₃O₄ catalyst, using 500 mL min⁻¹ of O₂ (99.9 vol.%) as carrier gas, performed by a Shimadzu solid sample combustion unit SSM-5000A.

XRD patterns were recorded on a Philips X'Pert diffractometer, using monochromated Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), operating at 45 kV and 40 mA. The measurements were recorded in steps of 0.04° with a count time of 1 s in the 2 θ range of 5–90°.

The surface chemistry of the samples was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses using a 5700C model Physical Electronics spectrometer with Mg K α radiation (1253.6 eV). For the analysis of the XPS peaks, the C 1s peak position was set at 284.5 eV and used as internal reference to locate the other peaks. Fitting of the XPS peaks was done by the least-squares method using Gaussian–Lorentzian peak shapes.

Infrared (FTIR) spectra were obtained using a Nicolet 5700 spectrometer by adding 256 scans in the 4000–400 cm⁻¹ spectral range

at 4 cm⁻¹ resolution. Pressed KBr pellets at a sample/KBr ratio of around 1:250 were used.

The surface texture of the samples was characterized by scanning electron microscopy (SEM). Scanning electron micrographs were obtained using a JEOL JSM-6400 instrument, working at a high voltage of 20–25 kV.

The solid state ¹³C NMR experiments were recorded on Bruker Avance-400-WB spectrometers at 100.62 MHz for ¹³C. Glycine was used as a reference for ¹³C chemical shifts. ¹³C CP/MAS NMR spectra were recorded with a spinning rate of 12 kHz, a pulse width of 2.5 μ s, a contact time of 5 μ s and a recycle delay of 5 s. ¹³C NMR experiments were conducted with proton decoupling.

The copper metallic surface and dispersion were measured using a nitrous oxide titration method. The sample was in situ reduced with 95/5% of a nitrogen/hydrogen mixture at 180 °C for 18 h, prior feeding N₂O. Afterwards, sample was exposed to pulses of 6.4% N₂O balance with helium at 90 °C. N₂ and N₂O in the exit gas were separated using a PLOT Q column and determined by thermal conductivity detector (Agilent 3000A Micro GC analyzer). A molar stoichiometry Cu_{sup}⁰/N₂O = 2 was assumed, where Cu_{sup}⁰ implies a copper atom on surface.

2.4. Analytical methods

Cyclohexanol and cyclohexanone were analyzed by GC/FID (HP 6890 GC-FID). For this analysis a HP-50+ 19095L-021 (50% phenyl–50% dimethylpolysiloxane) 15 m × 0.53 mm \varnothing_1 × 1 μ m column were used. An undecane (Aldrich, U407) was used as ISTD for calibration. Cyclohexene and phenol were analyzed by GC/MS (HP 6890 GC-FID). For this analysis a HP-INNOWAX 19091N-116 (crosslinked PEG) 60 m × 0.25 mm \varnothing_1 × 0.25 μ m column were used. A 1,4-benzodioxan (Aldrich, 179000) was used as ISTD for calibration.

3. Results and discussion

3.1. Catalytic activity

Fig. 1 shows the cyclohexanol conversion for C1 (a) and C2 (b) catalysts, at 250 °C and a WHSV = 2.98 h⁻¹. Both copper catalysts presented high initial cyclohexanol conversions. These cyclohexanol conversion values obtained with both catalysts seem to be higher than others reported in the literature with different copper catalysts, however, the experimental conditions and the copper content were not exactly the same [3,15,17]. C1 catalyst showed higher activities than C2, obtaining with both catalysts very high yield (>97%) to cyclohexanone production, as it will be shown in a next section of this work. As it was previously reported, the high catalytic activity observed in the dehydrogenation for both catalysts could be ascribed to the small copper crystallite sizes and the high copper dispersions. Furthermore, the reaction has been also evaluated at 220 and 290 °C, observing steady-state increasing cyclohexanol conversions with the temperature at the same space time [14].

The catalytic activity of both catalysts was evaluated to times on stream (TOS) higher than 400 h. As can be seen in Fig. 1, a reduction of the cyclohexanol conversion, about 50%, is observed for both catalysts at very high TOS (350 h), mainly associated to a partial deactivation of the catalysts. After the observed decrease in the activity, steady state conversions higher than 30% were detected for both catalysts at these high TOS. It is important to point out that, to our best knowledge, the most of the copper catalysts used for cyclohexanol dehydrogenation are only tested at TOS lower than 4 h and only a few authors reported data at higher TOS. Among these studies, the most relevance ones are the works of Krishna

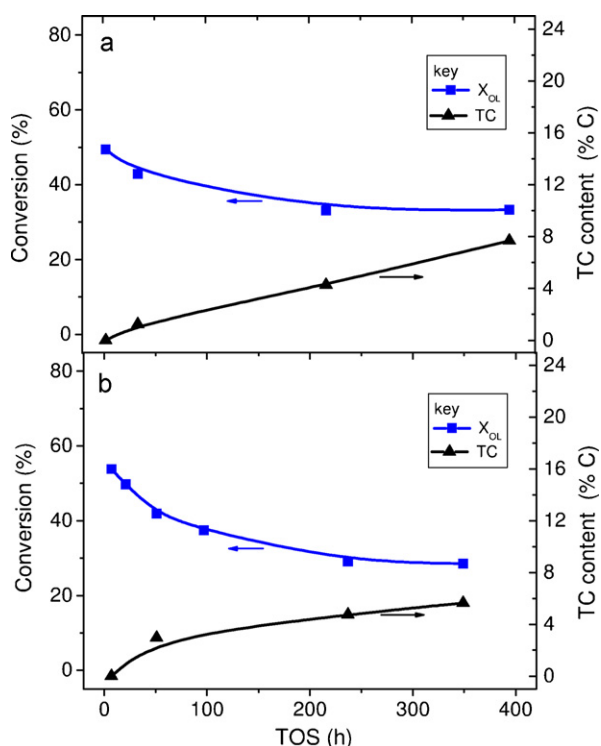


Fig. 1. Evolution of cyclohexanol (X_{OL}) conversion and total carbon content (TC) as a function of TOS for C1 (a) and C2 (b) catalysts. $T = 250^\circ\text{C}$; $\text{WHSV} = 2.98\text{ h}^{-1}$.

Reddy et al. [12], using gamma alumina supported Cu catalysts, they observed stable cyclohexanol conversion at 10 h; Cesar et al. [4], using bimetallic Cu–Co/SiO₂ with different metal loading, they evaluated the stability of their catalysts up to 48 h; and Fridman et al. [7], with Cu–Mg and Cu–Zn–Al catalysts, although they did not show any data at TOS higher than 2 h, they stated that each catalyst was tested for about 170 h, without changes in catalyst activity.

To summarize, an initial deactivation can be observed on both catalysts, obtaining steady state conversions at TOS higher than 200 h. From this point, both catalysts showed a high stability for the cyclohexanol dehydrogenation reaction even at very high TOS. The initial activity decreases can be associated to poisoning, coking, sintering, and/or solid phase transformations. The analysis of the possible causes of deactivation results necessary to take place the study of the regeneration process.

3.2. Chemical properties

XRD. The XRD patterns of the reduced and used catalysts, C1 and C2, are shown in Fig. 2. The copper crystallite size was estimated from Debye–Scherrer equation from the XRD patterns of

the catalysts. These data are summarized in Table 1. A more detailed explanation of the characterization of the fresh catalysts was reported in a previous work [14].

C1: The three peaks observed at 43.4° , 50.3° , and 74.1° are characteristic peaks of metal copper crystallite. Wang et al. observed that when the chromium content is below 40%, Cu species mainly exist, in the catalysts, as Cu₂O and Cu⁰ [18]. However, the presence of other crystallographic phases of copper, which could be associated to the existence of Cu₂O crystallites, was not detected. In this sense, no signal associated to chromium species has either been observed, suggesting that the species containing chromium and/or Cu₂O could be highly dispersed or exist in amorphous phase.

The XRD profiles of the reduced and used catalysts are very similar, suggesting that the cyclohexanol dehydrogenation reaction does not produce any significant change on the crystalline phases. However, the ratio between the intensities of the peaks associated to the copper crystallite and the intensities of the characteristic peak of carbonaceous species decreases during the reaction, suggesting the formation of coke. Table 1 shows that the copper crystallite size of the catalyst increases approximately a 30% after the reaction at TOS = 395 h.

C2: The XRD pattern of this catalyst shows the presence of metallic copper and ZnO phases. The XRD profile has not been notably affected by the cyclohexanol reaction, in the same way as was observed with C1. However, the crystallite size of metallic copper increases to a great extent with the TOS, from 9 to approximately 27 nm at TOS = 349 h (see Table 1). The ratio between the intensities of the peaks associated to the copper crystallite and the intensities of the characteristic peak of carbonaceous species also decreases during the reaction, probably, as a result of the coke deposition.

Copper dispersion. The copper metal areas are measured by N₂O titration according to the following surface stoichiometry: $\text{N}_2\text{O}_{(g)} + 2\text{Cu}_s \rightarrow \text{Cu}_s\text{--O--Cu}_s + \text{N}_{2(g)}$. The sizes of copper crystallites and the Cu metal areas of the reduced and used catalysts are also summarized in Table 1. The metallic dispersion of C1 and C2 catalysts determined by N₂O decomposition gave a value of 3.0 and 9.1%, respectively. This value is indicating that metallic phase is formed by large particles of metal copper.

The copper dispersion of the C1 catalyst is slightly decreased after the reaction, due to an increase of the copper crystallite size. However, an important decrease of the surface coverage, about a 45%, is observed at TOS = 395 h. This decrease is related to an increase of the apparent surface area (as shown in Table 3), used for the calculation of the surface coverage. The copper dispersion of the C2 catalyst decreases almost three times after the reaction (TOS = 349 h), increasing significantly the copper crystallite size. It can be seen that the copper crystallite sizes calculated from N₂O chemisorption are higher than those obtained from the XRD data in all cases. In view of these results, the sintering of copper particles seems to be one of the most likely causes of the observed deactivation, mainly in C2 catalyst.

Table 1
Physicochemical properties of the reduced and used catalysts.

Catalyst	Cu surface area ^d (m ² /g)	Cu dispersion ^a (%)	Surface coverage ^b	Cu crystallite size ^{c,d} (nm)	Cu crystallite size ^e (nm)
C1 reduced	12.6	3.00	0.937	34.5	27.2
C1 used TOS 395 h	11.4	2.71	0.511	38.2	36.2
C2 reduced	15.3	9.06	0.353	11.4	9.0
C2 used TOS 349 h	5.6	3.33	0.151	31.3	24.9

^a Calculated as the ratio of surface Cu atoms to bulk Cu atoms.

^b Calculated by dividing the Cu surface area by the BET surface area.

^c Calculated as: $6000 \times (\text{Cu content}) / (\text{Cu metal area}) \times (\text{Cu density})$.

^d Determined by N₂O chemisorptions.

^e Determined by XRD.

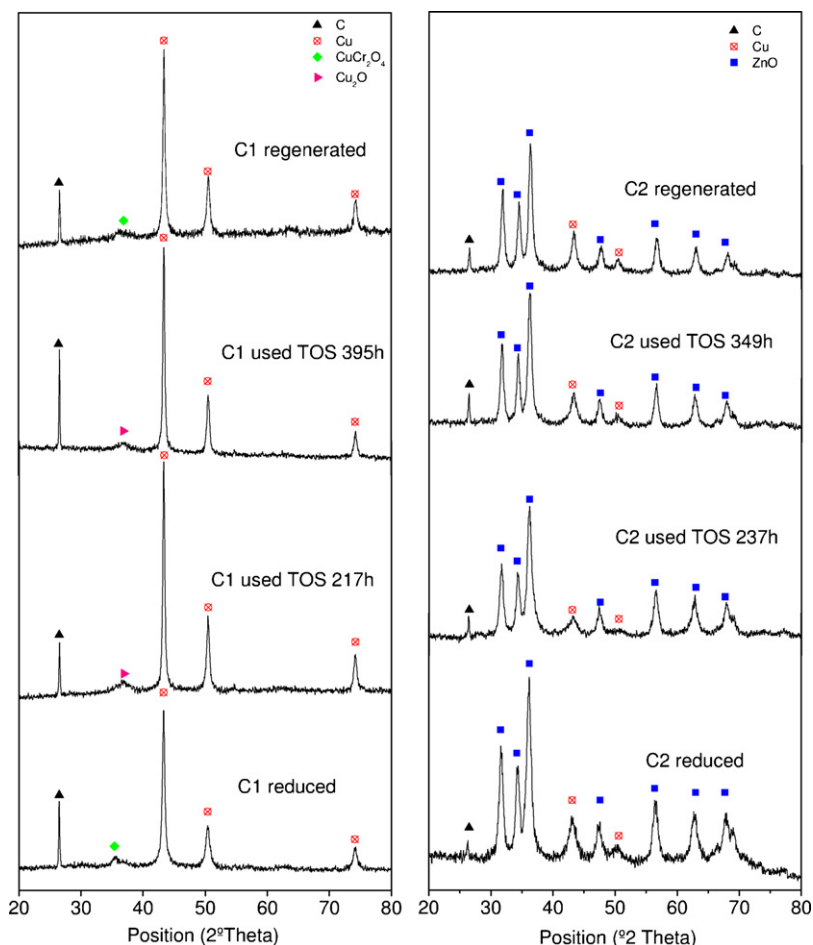


Fig. 2. XRD patterns of the C1 and C2 reduced, used and regenerated catalysts. $T=250^{\circ}\text{C}$; $\text{WHSV}=2.98\text{ h}^{-1}$.

3.3. Coke formation

Based on the XRD data, the possible formation of coke was analyzed. Fig. 1 also shows the total carbon content (TC) of the used catalyst as a function of TOS. For the sake of simplicity, this TC corresponds to the total carbon measured after subtracting the initial TC of the catalysts, thus meaning the carbon formed during cyclohexanol dehydrogenation. As can be seen, the carbon content increases with TOS. About 7.67 wt.% coke on C1 catalyst has deposited at 395 h, while about 5.64 wt.% coke on C2 catalyst has been observed at 349 h. This TC increasing tendency of C1 takes place simultaneously to an exponential decay of the cyclohexanol conversion (see Fig. 1), suggesting that the formation of new coke deposits does not produce any significant effect on the catalyst activity. On the other hand, a low coke deposition rate is obtained for C2 catalysts and a pseudo steady state conversion value was obtained at high TOS (>300 h), what suggests that, the decrease on the catalyst activity in C2 can be very influenced by the formation of coke. The coke deposited was analyzed by NMR and FTIR techniques.

NMR. Any significant signal was not observed for the used C1 catalyst at the different TOS studied, probably due to the formation of coke in form of graphite-like or different kind of carbons close to the paramagnetic centres, which are “invisible carbons” by NMR [19]. In fact, some authors proposed that the coke invisible to NMR could be highly condensed polycyclic aromatics or “graphitic” structures [20]. The solid state ^{13}C CP/MAS NMR spectra of the reduced and used C2 catalyst at TOS 349 h are shown in Fig. 3. A resonance signal centred between 110 and 150 ppm was observed

for the C2 catalyst. This signal can correspond to the formation of carbon atoms with a sp^2 hybridized state, which can be associated to polynuclear aromatic compounds. Specifically, the broader line with the greatest intensity at 127.3 ppm can be attributed to non-substituted aromatic carbons of the aromatic rings. While, the weak line at 144.0 ppm, can be assigned to substituted aromatic carbons [21]. Other broad resonance signal was observed between 30 and 50 ppm, which can corresponds to aliphatic carbons.

FTIR. No significant differences were observed between the reduced and used C1 catalyst, only limited to weak and wide bands between 3000 and 2800 cm^{-1} , attributed to C–H stretching bands.

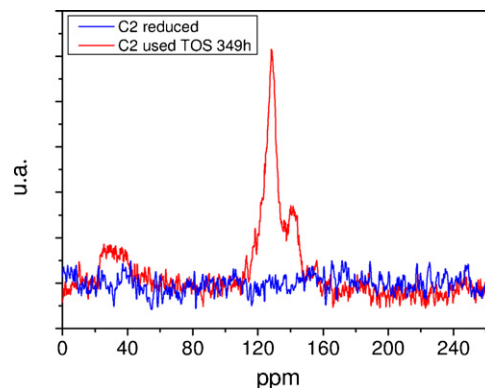


Fig. 3. Solid state ^{13}C CP/MAS NMR spectrum of the C2 reduced and used catalyst. $T=250^{\circ}\text{C}$; $\text{WHSV}=2.98\text{ h}^{-1}$.

Table 2
Atomic surface concentration of the reduced and used catalysts determined by XPS analysis.

Catalyst	C (%)	O (%)	Cr (%)	Zn (%)	Cu (%)	Cu ⁺ (%)	Cu ²⁺ (%)
C1 reduced	49.93	34.04	4.45	–	11.58	54.34	45.66
C1 used TOS 34 h	74.65	19.81	2.61	–	2.93	76.5	23.5
C1 used TOS 217 h	74.00	20.11	3.48	–	2.41	88.43	11.57
C1 used TOS 395 h	72.37	21.01	3.64	–	2.98	73.81	26.19
C2 reduced	38.72	36.72	–	18.77	5.8	54.99	45.01
C2 used TOS 51 h	43.07	34.09	–	16.77	6.08	79.42	20.58
C2 used TOS 292 h	48.11	30.84	–	16.39	4.66	93.46	6.54
C2 used TOS 349 h	52.56	28.71	–	14.96	3.77	87.19	12.81

The used C2 catalyst showed the typically absorption bands associated to polycyclic aromatic structures.

At this point, it is important to mention that coke deposition can produce a decrease in the activity of the catalysts by two mechanisms: active site suppression or pore blocking. Both of the two coking modes can occur simultaneously, although one of the two mechanisms is usually predominant. In this sense, the surface chemistry and the textural properties of the catalysts were also evaluated.

3.3.1. Surface chemistry

XPS. Reduced and used catalysts were analyzed by XPS. Table 2 shows the relative atomic surface concentration determined by XPS analysis of these catalysts. As can be seen, the Cu/Cr atomic surface ratio of the reduced C1 catalyst is approximately 2.6. This ratio is lower than the corresponding bulk ratio provided by the manufacturer. In this sense, Guoyi Bai et al. proposed that this is due to Cr is present in a highly dispersed phase on the catalyst surface, which is in agreement with the XRD results [22]. The Cu/Cr atomic surface ratio decreases to values lower than 1 during the reaction, due to an important reduction of the copper content (about a 75%), while the chromium content decreases only slightly. The decrease of the copper content can be observed simultaneously to the increase of the carbon content. These results also suggest the formation of coke, in agreement with the XRD and TC analysis. As aforementioned, this coke deposited can produce the blockage of the pores or maybe the poisoning of the copper active sites. In this sense, the results shown in Table 2 suggest that the partial deactivation of the catalysts can be mainly related to the presence of coke deposited over the copper active sites.

The atomic copper content on the surface of the reduced C2 catalyst is lower than the one observed for the reduced C1 catalyst. The Cu/Zn ratio of the reduced C2 catalyst is approximately 0.3, decreasing to 0.25 at high TOS. In this case, the copper content decreases about a 35%, while the carbon content increases the same 35%, suggesting that coke deposition takes places mainly over the copper active sites in the same way as it occurs with the other catalyst. Although the reduction of the copper active sites due to the coke

deposition does not seem as drastic as the one observed with the C1 catalyst.

The chemical oxidation states of Cu in C1 and C2 catalysts at various stages of reaction were also studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The XPS spectra of Cu2p3/2 of the catalysts are shown in Fig. 4(a) and (b), respectively. For the sake of comparison, the XPS spectra of the catalysts before the reduction step were also included (calcined catalyst). The C1 catalyst, before the reduction step, presents a well-separated main peak at 934.5 eV and a satellite peak at 941.5 eV, characteristic of Cu²⁺. A significant decrease of the satellite peak and a simultaneous shift of the Cu2p3/2 peak towards lower binding energy (BE) are observed after the reduction step, indicating the co-existence of non-reduced and reduced copper species, probably due to an ineffective reduction of the catalyst. A further decrease of the satellite peak was observed during the reaction, suggesting that the reductant atmosphere produced during the cyclohexanol dehydrogenation can provide an additional and more effective reduction of the copper species. As can be seen, the Cu2p3/2 XPS spectra of the catalyst at the different TOS are very similar, what can indicate that steady-state conditions are reached beyond a certain time on stream. For the C1 used catalyst, the Cu2p3/2 band can be deconvoluted into two different peaks. The most important peak is obtained at 932.4 eV, the KE is at 917.3 eV and the modified Auger parameter is about 1849.7 eV. According to the copper chemical state plot, the peak can be attributed to Cu₂O, which means that Cu⁺ is the main copper species (approximately 75%) on the catalyst during the reaction [23]. The relative percentages of the different copper species are also included in Table 2.

The Cu2p3/2 XPS spectrum of the calcined C2 catalyst presents an only peak associated to the presence of Cu²⁺. After the reduction, the band can be deconvoluted into two peaks, attributed to Cu₂O (76.5%) and CuO (23.5%). In this case, the C2 catalyst also undergoes, during the reaction, an additional reduction with the H₂ produced, obtaining approximately a 90% of Cu⁺. This percentage remains very similar at the different TOS studied.

The XPS results of both catalysts initially indicate the presence of Cu⁺ as the only non-reduced specie. These results seem to be in

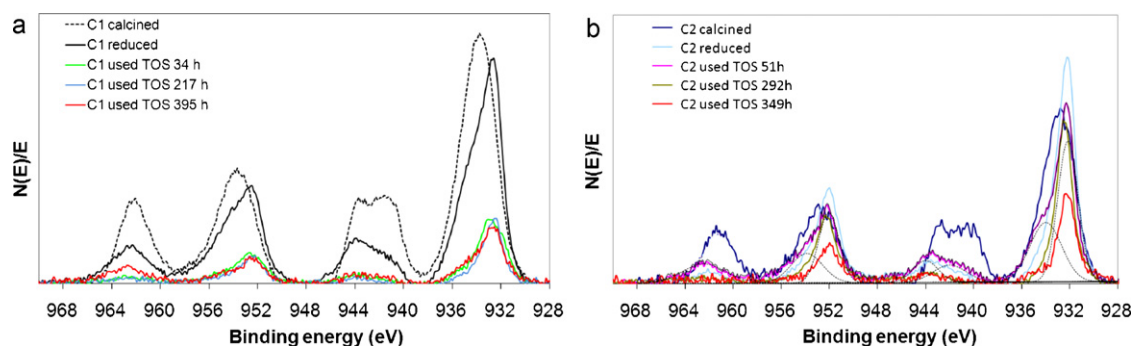


Fig. 4. XPS spectra of Cu2p3/2 of the reduced and used C1 and C2 catalysts. $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{WHSV} = 2.98\text{ h}^{-1}$.

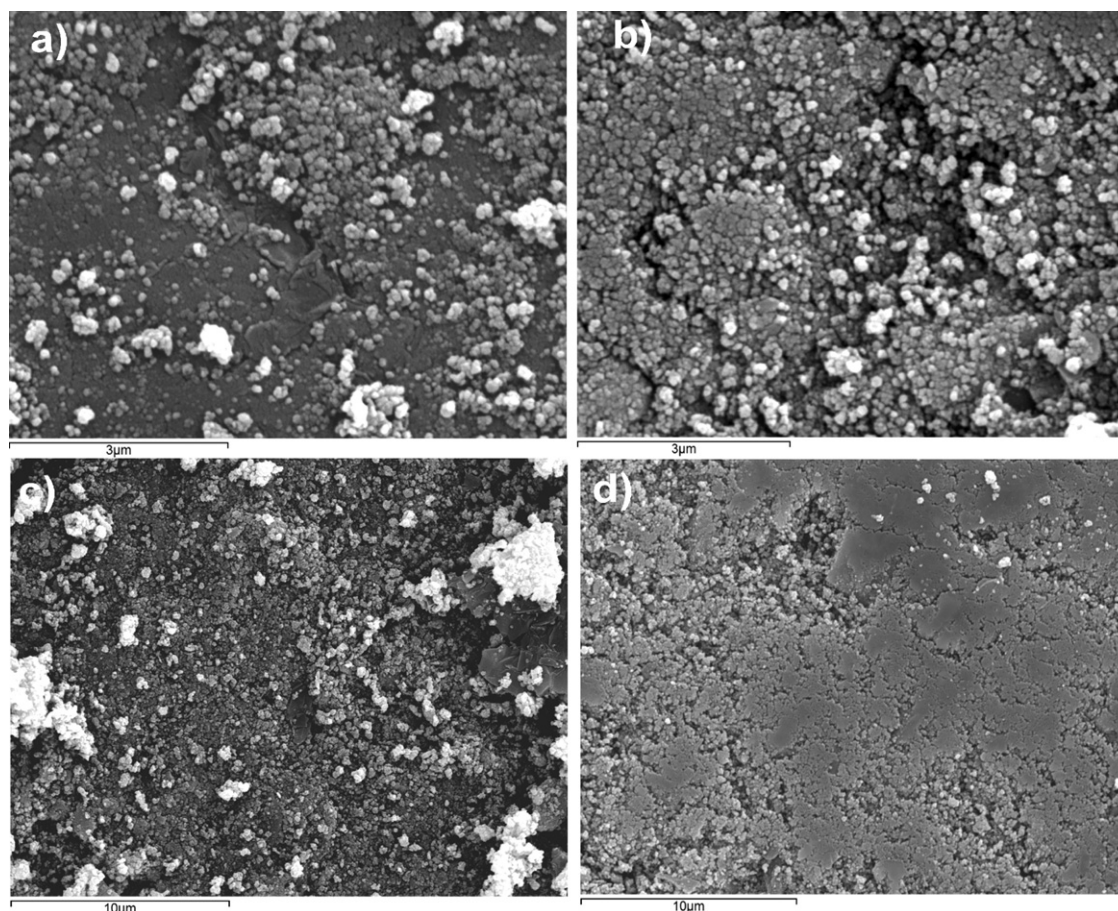


Fig. 5. SEM micrographs of the C1 reduced (a), C1 used at TOS 395 h (b), C2 reduced (c) and C2 used at TOS 349 h (d) catalysts. $T = 250^\circ\text{C}$; $\text{WHSV} = 2.98\text{ h}^{-1}$.

contrast of the XRD data. However, as aforementioned, XRD data shows the existence or not of crystallographic phases of the different compounds. The results of XRD can indicate that Cu_2O could be present in an amorphous state or highly dispersed. It is also noteworthy that XRD can only calculate crystalline sizes that are larger than 2–5 nm [24]. On the other hand, it is important to mention that Auger spectra, used for the assignment of the chemical oxidation states, have distinctive features for the different copper species, CuO , Cu_2O and Cu . But since they are very broad and close in energy, these Auger spectra have a limited utility when trying to quantify the amount of Cu^{2+} , Cu^+ and Cu^0 present in a partially reduced sample. In this respect, the $\text{Cu } 2p_{3/2}$ peak position neither does allow a clear distinction of Cu_2O and Cu [25].

With regard to the active chemical oxidation state of copper for this reaction can be found many works, the most relevant are the works of Fridman and Davydov [5–7], Bai et al. [22] and Wang et al. [23]. Fridman and Davydov [5–7] studied this reaction with Cu-Zn-Al or Cu-Mg catalysts and they suggested that Cu^+ is more active than Cu^0 . However, Wang et al. [23] reported a different result, namely that Cu^0 is the active site for the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone, and Cu^+ is the active site for the aromatization of cyclohexanol over Cu-Zn-Si catalysts. Based on our own results, the high activity of these catalysts and the low amount of aromatization products obtained seem to be more related to the presence of metallic copper, clearly observed by XRD analyses than the Cu^+ , as suggested Wang et al. [23].

3.3.2. Textural properties

Table 3 shows the apparent surface area (S_{BET}), the pore volume (V_p) and the mean pore radius of the reduced and used, C1 and

C2 catalysts, respectively. The reduced C1 catalyst presents a very low value of S_{BET} , indicative of a poor development of the porous structure. After the C1 catalyst was used for 395 h, its catalytic activity decreased (Fig. 1), however, its BET surface area and pore volume slightly increases. The data derived from the N_2 adsorption-desorption isotherms (not shown) suggest that coke is deposited in the macropores of the catalysts, leading to the formation of wide micropores and mesopores. In this case, the partial deactivation of the catalyst due to the partial blockage of the pores must be ruled out, suggesting that the coke deposition mainly takes place over the copper particles, decreasing the number of active sites.

The reduced C2 catalyst presents higher values of S_{BET} and V_p than C1. These values decrease approximately a 10% during the reaction. The N_2 adsorption-desorption isotherm data indicates that this decrease is due to the reduction of the micro and mesopores. In this case, the coke deposition can be the responsible of the partial blockage of the porous structure. Other authors also proposed that sintering of the Cu and ZnO particles may also lead to

Table 3
Structural parameters of the reduced and used catalysts.

Catalyst	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	r_p^a (nm)
C1 reduced	14	0.040	5.7
C1 used TOS 217 h	20	0.047	4.7
C1 used TOS 395 h	22	0.064	5.8
C2 reduced	43	0.223	10.4
C2 used TOS 292 h	39	0.198	10.2
C2 used TOS 349 h	37	0.175	9.5
C2 regenerated	43	0.242	11.3

^a Determined by Wheeler model.

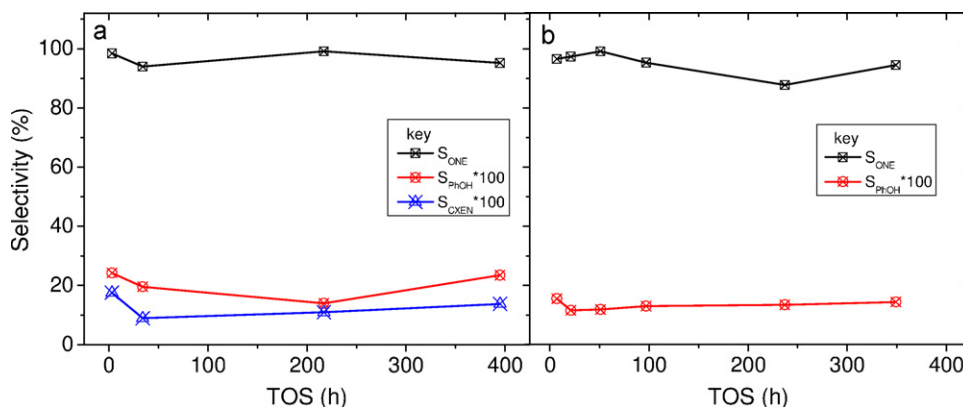


Fig. 6. Yield to cyclohexanone (Y_{ONE}), phenol (Y_{PHOH}) and cyclohexene (Y_{CXEN}), if produced, as a function of TOS for the C1 (a) and C2 (b). $T = 250^\circ\text{C}$; $\text{WHSV} = 2.98\text{ h}^{-1}$.

a decrease in the pore size, and eventually pores close making the active species inaccessible to the reactants [26].

Fig. 5 shows the SEM micrographs of the reduced and used C1 and C2 catalysts, respectively. The morphology of the reduced catalysts is somewhat different from the used catalysts. A non-structured coke seems to be formed on both catalysts after the reaction. The carbonaceous structure deposited on C1 catalyst seems to be heterogeneously deposited, what could slightly increase the porosity of the catalyst. However, in the case of the C2 catalyst, the coke appears more uniformly deposited on the catalysts, decreasing their porosity, in agreement of the N_2 adsorption–desorption data.

3.4. Study of the selectivities

More than 97% of the reacted cyclohexanol produced cyclohexanone. However, other compounds can be obtained by the dehydrogenation and dehydration reaction of cyclohexanol. When cyclohexanone is used as raw material for the production of nylon, these compounds or impurities can strongly affect the fiber properties. Phenol is the most important impurity obtained from the dehydrogenation reaction and it is generated in a slightly major amount by the C2 catalyst. While, cyclohexene is obtained from cyclohexanol dehydration reaction and it can be only observed with the C1 catalyst. The other minority impurities obtained in this reaction for C1 catalyst were water, (directly formed by both dehydration from cyclohexanol to cyclohexene) and a mixture of the isomers 2-cyclohexylidene-cyclohexanone and cyclohexyl-cyclohexanone (from self-condensation of cyclohexanone), and for C2 catalyst was 2-cyclohexen-1-one [14].

These results can be due to the low amount of surface acidic sites on these catalysts, so the dehydration of cyclohexanol is restrained, and the yield of cyclohexanone is high, as can be also deduced by the similarities between cyclohexanol conversion and yield to hydrogen. In this sense, Nagaraja et al. [15] found that the largest amount of chrome in copper chromite catalysts (as this catalyst presents (26%)), can induce dehydrating effects and therefore, it can generate cyclohexene as one of the main impurities.

As aforementioned, these catalysts are very stable under the experimental conditions. In this point, the analysis of the yield with the TOS makes necessary. Fig. 6 reports the yields to cyclohexanone, phenol and cyclohexene (if produced) as a function of TOS for the C1 and C2 catalysts. As can be seen, the yields to the main reaction products remain stable with the TOS, despite the decrease of the activity observed with both catalysts. Even at relatively low activity values, the yield to cyclohexanone is higher than 97%. These results suggest that both the coke deposition and the copper sintering can reduce considerably the cyclohexanol conversion. However,

the yield to the desirable product (cyclohexanone) has not been significantly affected by both effects.

3.5. Regeneration

The reactivation of the catalysts was carried out using a regeneration method similar to that described by Marchi et al. [27], when the partial deactivation has been caused by the sintering of the copper, could be carried out by different steps: (i) recovery of the original CuO phase by oxidation of the sintered copper particles, and (ii) regeneration of the Cu^+ phase by reduction with the hydrogen-containing mixture. The treatment in air and hydrogen would therefore redisperse the sintered Cu^+ phase, leading to a recovery of the initial catalytic activity. When the main causes of deactivation are derived from the coke deposition, the regeneration of the catalysts could be performed by the carbon burn-off. As the coke deposition was relatively high in these catalysts, the regeneration by gasification of the carbonaceous deposits was evaluated. However, the gasification of the carbon at high temperatures can produce the copper sintering in these catalysts. Therefore it is advisable to carry out this regeneration at temperatures lower than 350°C .

In order to determine if the observed deactivation is reversible or irreversible, we tried one regeneration procedure based on the following steps: treatment in air at 300°C for 8 h, followed by reduction in H_2 (100%) at 300°C for 8 h. Afterwards, the regenerated catalysts were tested in the gas-phase cyclohexanol dehydrogenation at 250°C and $\text{WHSV} = 2.98\text{ h}^{-1}$.

With this treatment, the carbon content was notably decreased from 7.67 to 0.47% for C1 and from 5.64 to 0.11% for C2, respectively. Therefore, the gasification of the catalysts produced an almost complete removal of the carbonaceous deposits. In this sense, the structural parameters of the regenerated C2 catalysts were analyzed, obtaining the same apparent surface area of the fresh catalyst, what suggests that the initial porosity is totally released. As can be seen in Fig. 2, the XRD profiles of the regenerated catalysts were not noticeably affected by the gasification reaction. However, a 20% increase of the copper crystallite size to 43.5 nm was observed in C1. In the case of C2, the copper crystallite size was not significantly influenced by the regeneration process.

Fig. 7 shows a comparison of the cyclohexanol conversion before and after the regeneration step for C1 (a) and C2 (b) catalysts, at 250°C and $\text{WHSV} = 2.98\text{ h}^{-1}$. The results indicate that the regeneration process was successfully applied and the recovery of the initial cyclohexanol conversions was observed in both catalysts. Nevertheless, a significant decay on the activity was obtained for both catalysts. The cyclohexanol conversion decreases very fast in C1 to finally reach a steady-state conversion value of 30% at TOS higher

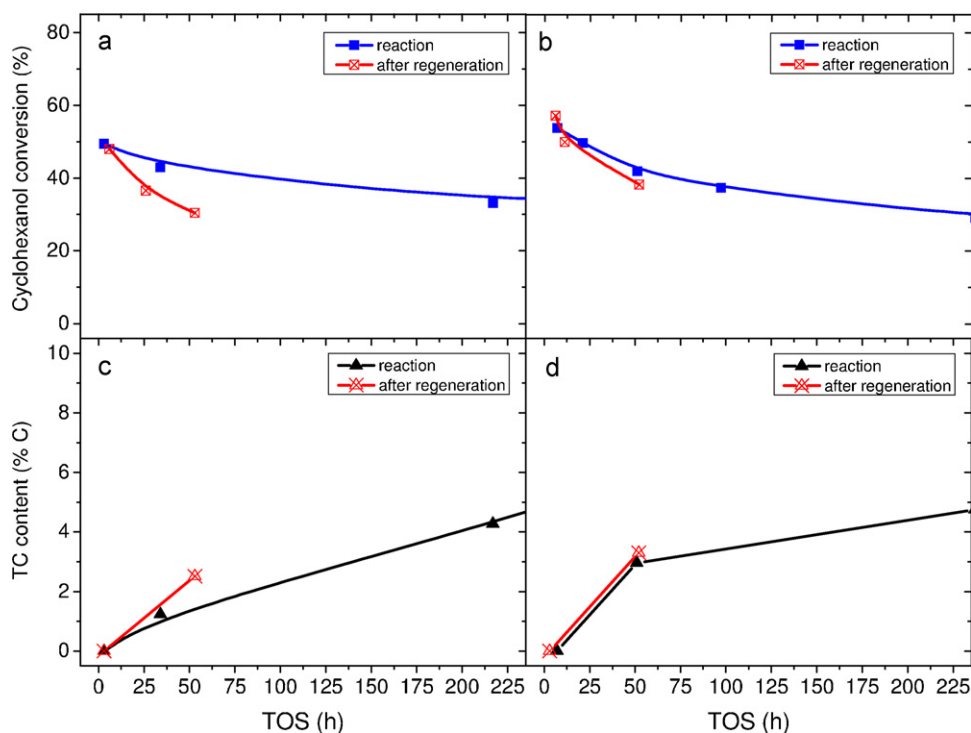


Fig. 7. Evolution of cyclohexanol (X_{OL}) conversion of C1 (a) and C2 (b) and total carbon content of C1 (c) and C2 (d) as a function of TOS, before and after regeneration, at 250 °C and a WHSV = 2.98 h⁻¹.

than 50 h (450 h, if considered the time previous to the regeneration process). This value corresponds to the same one observed previous to the gasification reaction. The decrease on the conversion observed takes place simultaneously to an important increase of the carbon content (to 2.5%). The decay on the activity observed in C2 takes place more slowly, being the cyclohexanol conversions in the range of TOS evaluated similar to the ones obtained before the regeneration process. In this case, the carbon content also increases to 3.3%.

The yield to cyclohexanone for both catalysts remains the same after the regeneration process, indicating that the nature of the active sites is not appreciably modified during the gasification reaction. These results suggest that a regeneration of the catalysts is initially possible due to the removal of the carbonaceous deposits. However, a fast decay on the activity takes place in both catalysts, suggesting that the increase of the copper crystallite size can present some influence on the conversion decrease.

4. Conclusions

Both catalysts tested present high cyclohexanol conversion. A slow deactivation of the catalysts was observed during the reaction, obtaining an activity reduction of the 50% at 400 h. Yield higher than 97% for the cyclohexanol reaction to cyclohexanone was obtained for both catalysts, in all the range of time on stream studied. The main impurities observed were phenol, obtained from the dehydrogenation reaction, and cyclohexene, only observed with the copper chromite catalysts, and derived from the cyclohexanol dehydrogenation. The values of stability and yield for the cyclohexanol dehydrogenation are much higher than others reported in the literature; what could make them very suitable for an industrial application.

The characterization of the catalysts indicated the presence of crystallographic phases of metallic copper, with copper dispersion between 3 and 9%. However, an increase of the crystallite size of metallic copper was observed after the reaction. XRD and SEM analysis evidenced the presence of coke deposited at high time

on stream. While, the simultaneous decrease of the relative copper concentration and the increase of the carbon concentration (determined by XPS analysis) suggest that coke deposition takes place preferentially over the copper active sites. Therefore, the main causes of the activity loss observed for these catalysts can be associated to the coke deposition over the copper active sites and the increase of the copper metallic crystallite size. Besides, in the case of the copper zinc oxide catalyst, a slight blockage of the porous structure after the reaction can be observed, probably due to the coke deposition, which can, in addition, diminish the catalyst activity, limiting the accessibility of the reactants to the pores. The regeneration of the catalysts by carbon burn-off removes the carbonaceous deposits. This gasification treatment does not produce any significant modification on the nature of the active sites, because the same yield to cyclohexanone was obtained after this regeneration treatment.

Acknowledgements

The authors acknowledge financial support for this research from the Spanish Ministry of Science and Innovation under projects CTM 2006-00317 and PET 2008-0130. The authors would like to express their gratitude to UBE Corporation Europe S.A. for its support, as well as Süd-Chemie AG for providing the catalyst.

References

- [1] H.A. Wittcof, B.G. Reuben, *Industrial Organic Chemical*, John Wiley & Sons, Inc., 1996, pp. 253–264.
- [2] A.H. Cumberley, M.B. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1947) 1535–1536.
- [3] Ch. Sivaraj, B. Mahipal Reddy, P.K. Rao, *Appl. Catal.* 45 (1988) L11–L14.
- [4] D.V. Cesar, C.A. Pérez, V.M.M. Salim, M. Schmal, *Appl. Catal. A: Gen.* 176 (1999) 205–212.
- [5] V.Z. Fridman, A.A. Davydov, *J. Catal.* 195 (2000) 20–30.
- [6] V.Z. Fridman, A.A. Davydov, *J. Catal.* 208 (2002) 497–498.
- [7] V.Z. Fridman, A.A. Davydov, K. Titievsky, *J. Catal.* 222 (2004) 545–557.
- [8] M.V. Twigg, *Catalyst Handbook*, 2nd ed., Wolfe, 1989 (Chapter 6).
- [9] C.-Y. Shiau, Y.R. Lee, *Appl. Catal. A: Gen.* 220 (2001) 173–180.
- [10] J.M. Campos-Martin, A. Guerrero-Ruiz, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* 156 (1995) 209–212.

- [11] B.J. Liaw, Y.Z. Chen, *Appl. Catal. A: Gen.* 206 (2001) 245–256.
- [12] G. Krishna Reddy, K.S. Rama Rao, P. Kanta Rao, *Catal. Lett.* 59 (1999) 157–160.
- [13] A. Romero, P. Yustos, A. Santos, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3654–3661.
- [14] A. Romero, A. Santos, D. Escrig, E. Simón, *Appl. Catal. A: Gen.* 392 (2011) 19–27.
- [15] B.M. Nagaraja, V. Siva Kumar, V. Shashikala, A.H. Padmasri, S. Sreevardhan Reddy, B. David Raju, K.S. Rama Rao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 223 (2004) 339–345.
- [16] M.V. Twigg, M.S. Spencer, *Appl. Catal. A: Gen.* 212 (2001) 161–174.
- [17] K.V.R. Chary, G.V. Sagar, C.S. Srikanth, V.V. Rao, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 543–550.
- [18] Z. Wang, J. Xi, W. Wang, G. Lu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 191 (2003) 123.
- [19] A. Fonseca, P. Zeuthen, J.B. Nagy, *Fuel* 75 (1996) 1363–1376.
- [20] R.H. Meinhold, D.M. Bibby, *Zeolites* 10 (1990) 121–130.
- [21] A.R. Pradhan, J.F. Wu, S.J. Jong, T.C. Tsai, S.B. Liu, *Appl. Catal. A: Gen.* 165 (1997) 489–497.
- [22] G. Bai, H. Wang, H. Ning, F. He, G. Chen, *React. Kinet. Catal. Lett.* 94 (2008) 375–383.
- [23] D. Ji, W. Zhe, Z. Wang, G. Wang, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1891–1895.
- [24] G. Li, L. Hu, J.M. Hill, *Appl. Catal. A: Gen.* 301 (2006) 16–24.
- [25] J.A. Rodriguez, J.Y. Kim, J.C. Hanson, M. Perez, A.I. Frenkel, *Catal. Lett.* 85 (2003) 247–254.
- [26] H. Wang, L. Chen, G. Bai, D. Luan, Y. Li, X. Yan, Y. Zhang, J. Xing, *Catal. Commun.* 8 (2007) 145–149.
- [27] A.J. Marchi, J.L.G. Fierro, J. Santamaria, A. Monzon, *Appl. Catal. A: Gen.* 142 (1996) 375–386.

ARTÍCULO 3

Phenol Production Kinetic Model in the Cyclohexanol Dehydrogenation Process

Arturo Romero, Aurora Santos, Gema Ruiz, Ernesto Simón.

Industrial & Engineering Chemistry Research, 50 (2011) 8498–8504.


Factor de impacto: 2.237 (según JCR Edition Science, 2011)

Phenol Production Kinetic Model in the Cyclohexanol Dehydrogenation Process

Arturo Romero,^{*,†} Aurora Santos,[†] Gema Ruiz,[‡] and Ernesto Simón[†]

[†]Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spain

[‡]Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, ETSII y T, Universidad de Cantabria, 39005 Santander, Spain

 Supporting Information

ABSTRACT: A kinetic model of phenol formation in the process of dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone has been developed and validated, including variables such as the temperature and the concentration of reactants and products. Catalytic dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone in the gas phase was conducted at atmospheric pressure in a continuous flow fixed-bed reactor ($T = 220, 250, \text{ and } 290\text{ }^{\circ}\text{C}$; W/Q_L ratios from 102 to 1773 $\text{g}_{\text{cat}}\text{ h kg}^{-1}$). A commercial copper zinc oxide catalyst was employed. The kinetics of phenol formation, the main process impurity, were determined after discrimination of a kinetic model of the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone. Weak adsorption of hydrogen on the copper catalyst was confirmed. Different reaction pathways for phenol formation were studied. The results suggested that phenol is obtained from cyclohexanone. This model was validated by the study of the reaction with pure cyclohexanone. Phenol production predicted by the proposed model fitted quite well with the experimental data. The estimated activation energy of phenol formation was 113.6 kJ/mol.

1. INTRODUCTION

Cyclohexanone is the main raw material for producing ϵ -caprolactam, a precursor of nylon-6.¹ The impurities in ϵ -caprolactam can come from the impurities of the raw material, the products generated in the transformation stages of the reagents, and the products formed during the separation.²

Cyclohexanone is mainly obtained by cyclohexane oxidation in the liquid phase. In this process, cyclohexanol is generated in quantities almost equal to that of cyclohexanone. Therefore, catalytic dehydrogenation of cyclohexanol in the gas phase to obtain cyclohexanone must be conducted. Cyclohexanol dehydrogenation is a critical process, where impurities affecting the downstream steps are formed.

There are two methods for cyclohexanol dehydrogenation at low temperatures, from 200 to 300 $^{\circ}\text{C}$, and at high temperatures, from 350 to 450 $^{\circ}\text{C}$. A copper oxide-based catalyst is usually used at low temperatures, while zinc calcium oxide has been used at high temperatures. In recent years, investigations have focused on low-temperature catalysts. High catalytic activity and cyclohexanone selectivity are both required.

In our previous work,³ some catalysts based on copper were tested. Dehydration and dehydrogenation impurities were identified and quantified, with the copper zinc oxide being the catalyst with higher activity and better selectivity for cyclohexanone. The main impurity obtained from cyclohexanol dehydrogenation with this catalyst was phenol.

In the literature, the formation of phenol with copper-based catalyst is widely reported.^{3–11} Dehydrating effects over Cu Zn catalysts are minimized, yielding phenol as the main impurity.^{3–5} Fridman and Davydov⁴ and Ji et al.⁵ observed a sharp increase in phenol yield because of a decrease in cyclohexanone selectivity as a result of a higher reaction temperature and a longer residence time in the reactor. There is some controversy in the literature

about phenol formation. Some studies^{4–6} suggest that phenol is formed directly from cyclohexanol, while others^{7,8} propose that phenol can be produced simultaneously from cyclohexanol (direct route) and cyclohexanone (consecutive route). In our previous work, phenol was generated at a higher rate when the cyclohexanone concentration increased, suggesting that phenol was mainly obtained from cyclohexanone instead of cyclohexanol.

Kinetic models of the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone found in the literature^{12–17} do not consider the formation of the impurities.

The aim of this work was to develop a kinetic model of phenol formation, the main dehydrogenation impurity, employing a previously selected Cu Zn catalyst.³ To achieve this, we first had to discriminate the kinetic model of the main reaction (dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone). Variables such as the temperature and the concentration of reactants and products are included in the kinetic model.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Reactants. Cyclohexanol (Sigma-Aldrich, catalog no. 105899), cyclohexanone (Fluka, catalog no. 29135), phenol (Riedel-de Haën, catalog no. 33517), and 1,4-benzodioxane (Aldrich, catalog no. 179000) were used as reactants or standards.

2.2. Catalyst. A commercial copper zinc oxide catalyst from Süd-Chemie (catalog no. T-2130) selected in a previous report³ was used. The characteristics of the catalyst are listed in Table SI-1 of the Supporting Information.

Received: February 25, 2011

Accepted: June 2, 2011

Revised: May 4, 2011

Published: June 02, 2011

2.3. Catalytic Activity Runs. Catalytic dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone in the gas phase was conducted at atmospheric pressure in a continuous flow fixed-bed reactor made of a stainless steel tube with an internal diameter of 0.85 cm and a length of 25 cm. The bed was filled with 10 g of each catalyst. The bed volume was completed with nonporous glass spheres, inert glass wool, and stainless steel wire mesh. As a pretreatment, the catalyst was reduced with a 95% nitrogen/5% hydrogen mixture at 180 °C for 18 h ($GHSV = 1100 \text{ h}^{-1}$).

Before the reaction was started, the catalyst was stabilized with N_2 at the reaction temperature. The operating temperatures were 220, 250, and 290 °C. Once the reaction had been completed, the catalyst was cooled in a flow of N_2 . Runs are summarized in Table SI-2 of the Supporting Information. To avoid cyclohexanol solidification ($mp \text{ } 22 \text{ } ^\circ\text{C}$), 5% (weight) cyclohexanone was added to the reactor. Dehydrogenation runs were performed in duplicate, with differences observed between runs being less than 5%. Average values were used in the simulation. The liquid flow rate, pumped through a high-precision pump, was increased from 0.1 to 1.75 mL/min (W/Q_L values from 102 to 1773 $g_{cat} \cdot h \text{ kg}^{-1}$). The vapor effluent from the reactor was cooled at 20 °C, and liquid and gas phases were separated and collected. The liquid phase was analyzed by chromatography, and the gas flow (hydrogen flow) was determined. The catalyst was run for 6 h under operational conditions for each experiment. The steady state was achieved after reaction for 2 h. No changes in catalyst activity during this period were observed. The steady state samples were analyzed, and these values were used for all subsequent calculations. The absence of external and internal mass transport resistance was confirmed by modifying the particle diameter and superficial velocity. The pressure drop in the fixed bed was also negligible.

2.4. Analytical Methods. Cyclohexanol and cyclohexanone were analyzed by GC/FID (HP 6890). Phenol was analyzed by GC/MS (HP 6890N MSD 5975B). For both analyses, an HP-INNOWAX 19091N-133 (cross-linked PEG) 30 m \times 0.25 mm (\varnothing_1) \times 0.25 μm column was used, and 1,4-benzodioxane was used as the ISTD for calibration. Hydrogen flow was determined with a soap film flow meter (Agilent, model 0101-0113).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Runs conducted in the absence of diffusional limitations are summarized in Table SI-2 of the Supporting Information, and results are shown in Figures 1 and 2 for cyclohexanone and phenol, respectively.

The main impurity generated in dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone was phenol under conditions tested with the copper zinc oxide catalyst. Phenol was identified and quantified by GC/MS. Details of the reactants and phenol are given in Table SI-3 of the Supporting Information. Impurities from dehydration, such as cyclohexene, 2-cyclohexylidene-cyclohexanone, or 2-cyclohexylcyclohexanone, were obtained in much smaller amounts compared to the amount of phenol.³

The kinetic model of the main reaction of dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone as discriminated was attempted before the kinetic study of phenol formation.

3.1. Kinetic Model of the Main Reaction. Dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone in the gas phase takes place as the main reaction (r_1):

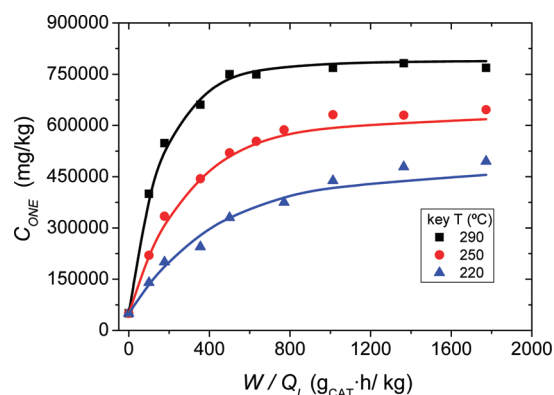
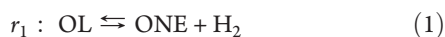


Figure 1. ONE concentration vs W/Q_L at the different temperatures tested. Symbols depict the experimental data (runs 1–3 in Table 2) ($y_{\text{OLo}} = 0.95$, $y_{\text{ONEo}} = 0.05$, and $y_{\text{H}_2\text{o}} = 0$). Lines depict the simulated values predicted by model M1 (Table 2). Kinetic parameters are listed in Table SI-4 of the Supporting Information.

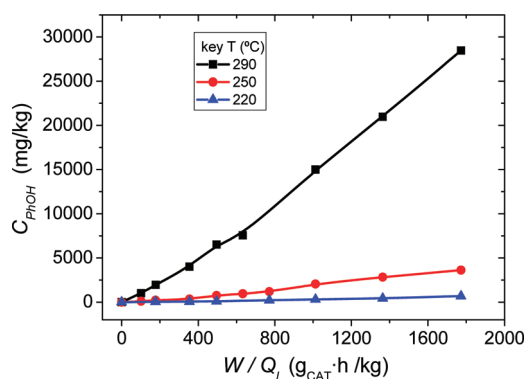


Figure 2. Experimental PhOH concentration vs W/Q_L at different temperatures tested for runs 1–3 in Table SI-2 of the Supporting Information ($y_{\text{OLo}} = 0.95$, $y_{\text{ONEo}} = 0.05$, and $y_{\text{H}_2\text{o}} = 0$).

The reaction is reversible and highly endothermic¹⁸ ($\Delta H_r = 65 \text{ kJ/mol}$). The equilibrium constant of the reaction was estimated as follows.

Standard enthalpies and entropies and specific heats of compounds (cyclohexanol, cyclohexanone, and hydrogen) are summarized in Table 1.

The Gibbs free energy of the main reaction is calculated by the following equation:

$$\Delta G = \sum \nu_j \Delta H_{fj} - T(\sum \nu_j \Delta S_j) \quad (\text{J/mol}) \quad (2)$$

where ν_j is the stoichiometric coefficient and ΔH_{fj} and ΔS_j are the enthalpy of formation and entropy of compound j , respectively.

Enthalpies of formation and entropies of each compound are calculated as a function of temperature using the expressions given by eqs 3 and 4, with the values listed in Table 1:

$$\Delta H_{fj} = \Delta H_{fj}^\circ + \int_{T_0}^T C_{p_j} dT \quad (\text{J/mol}) \quad (3)$$

$$\Delta S_{fj} = \Delta S_{fj}^\circ + \int_{T_0}^T \frac{C_{p_j}}{T} dT \quad (\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}) \quad (4)$$

Table 1. Thermodynamic Parameters for the Dehydrogenation of Cyclohexanol to Cyclohexanone

compound	$\Delta H_f^0(\text{g})$ (J/mol)	$\Delta S^0(\text{g})$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p (J mol ⁻¹ K ⁻¹) ^c
cyclohexanol	-286200 ^a	353.00 ^b	$C_p = -2.215 \times 10^{-4} \times T^2 + 0.6046T - 34.14$
cyclohexanone	-226100 ^a	335.53 ^b	$C_p = -2.467 \times 10^{-4} \times T^2 + 0.5917T - 41.55$
hydrogen	0	130.68 ^a	$C_p = 8.768 \times 10^{-7} \times T^2 + 3.703 \times 10^{-4} \times T - 29.23$

^a NIST. ^b From ref 19 ^c NRTL thermodynamic model (using the Aspen Plus simulator).

The equilibrium constant of cyclohexanol dehydrogenation K_{p1} is related to the Gibbs free energy by eq 2 as

$$\Delta G_1 = -RT \ln K_{p1} \quad (\text{J/mol}) \quad (5)$$

Fitting the estimated K_p values, we obtained the following dependence on temperature:

$$K_{p1\text{estimated}} = \exp\left(13.19 - \frac{7515}{T}\right) \quad (\text{atm}) \quad (6)$$

The equilibrium constant, K_{p1} , can be experimentally determined by using the following equation:

$$K_{p1\text{exp}} = \left(\frac{y_{\text{ONE}}y_{\text{H}_2}}{y_{\text{OL}}}\right)P_T \quad (\text{atm}) \quad (7)$$

Once the equilibrium was reached in runs 1–3 (W/Q_L values of 1364 and 1773 g_{cat} h kg⁻¹), these data were used to calculate experimental K_{p1} values, according to eq 7.

Experimental values of the equilibrium constant using eq 7 and those estimated from eq 5 and correlated in eq 6 are compared in Figure 3. As can be seen, eq 6 appears to fit the experimental data quite well.

For the kinetic equation of the main reaction, three LHHW models were tested, according to the literature,^{12–17} and are shown in Table 2. Kinetic model M1 considers that hydrogen is not adsorbed;^{12–14} on the other hand, in model M2, it is adsorbed without dissociation,^{12,14} and model M3 assumes hydrogen dissociation.^{12,17}

The temperature dependence of the kinetic and adsorption constants in Table 2 can be expressed by the following equations:

$$k_1 = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (\text{mmol atm}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}) \quad (8)$$

$$K_{\text{OL}} = K_{0\text{OL}} \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{OL}}}{RT}\right) \quad (\text{atm}^{-1}) \quad (9)$$

$$K_{\text{ONE}} = K_{0\text{ONE}} \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{ONE}}}{RT}\right) \quad (\text{atm}^{-1}) \quad (10)$$

$$K_{\text{H}_2} = K_{0\text{H}_2} \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{H}_2}}{RT}\right) \quad (\text{atm}^{-1}) \quad (11)$$

The kinetic model for the main reaction was discriminated by fitting the experimental cyclohexanone concentration data versus catalyst weight to the mass flow rate ratio (W/Q_L).

The mass balance for compound j in the fixed bed reactor (FBR) can be determined, assuming plug flow, as follows:

$$dF_j = R_j dW \quad (12)$$

where R_j and F_j are the production rate (mmol g_{cat}⁻¹ h⁻¹) and the molar flow rate of compound j (mmol of j /h), respectively, and W is the catalyst weight (grams) in the reactor.

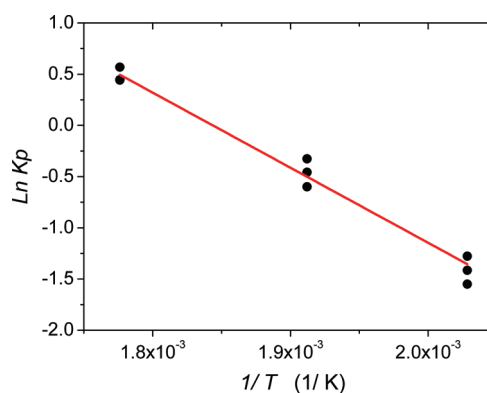


Figure 3. Ln K_p vs $1/T$ for dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone. Symbols depict experimental data (runs 1–3 in Table SI-2 of the Supporting Information). The line depicts simulated values predicted by eq 6.

The molar flow of compound j can be also expressed as the product of its molar concentration, C_j (milligrams per kilogram)/ M_j (milligrams per millimole), and the mass flow rate, Q_L (kilograms per hour):

$$F_j = \left(\frac{C_j}{M_j}\right)Q_L \quad (\text{mmol/h}) \quad (13)$$

Therefore, eq 12 can be written as

$$\frac{d\left(\frac{C_j}{M_j}\right)}{d\left(\frac{W}{Q_L}\right)} = R_j \quad (\text{mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}) \quad (14)$$

where M_j is the molecular weight of compound j .

The cyclohexanol production rate, R_{OL} , the cyclohexanone production rate, R_{ONE} , and the hydrogen production rate, R_{H_2} , can be assumed to be equal to the rate of reaction r_1 because the impurities are less than 4% of the cyclohexanol conversion:

$$R_{\text{ONE}} = R_{\text{H}_2} = -R_{\text{OL}} = r_1 \quad (\text{mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}) \quad (15)$$

In fact, almost the same experimental values were obtained for the yield of cyclohexanone, Y_{ONE} , and for cyclohexanol conversion, X_{OL} . The yield of cyclohexanol to cyclohexanone (or cyclohexanol conversion) is calculated as

$$Y_{\text{ONE}} \cong \frac{C_{\text{ONE}} - C_{\text{ONE}_0}}{C_{\text{OL}_0}} \cong X_{\text{OL}} \quad (16)$$

where C_{ONE} and C_{ONE_0} are the cyclohexanone concentrations (milligrams per kilogram) at the outlet and entrance of the reactor, respectively, and C_{OL_0} is the cyclohexanol concentration fed into the reactor.

Table 2. Models proposed for dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone

model	kinetic equation
M1	$r_1 = \{k_1[P_{OL} - (P_{ONE}P_{H_2})/Kp]\}/(1 + K_{OL}P_{OL} + K_{ONE}P_{ONE})$
M2	$r_1 = \{k_1[P_{OL} - (P_{ONE}P_{H_2})/Kp]\}/[(1 + K_{OL}P_{OL} + K_{ONE}P_{ONE} + K_{H_2}P_{H_2})^2]$
M3	$r_1 = \{k_1[P_{OL} - (P_{ONE}P_{H_2})/Kp]\}/\{[1 + K_{OL}P_{OL} + K_{ONE}P_{ONE} + K'_{H_2}(P_{H_2})^{1/2}]^2\}$

Partial pressures of cyclohexanol, cyclohexanone, and hydrogen can be calculated by stoichiometry as

$$P_{OL} = \frac{P_{OLo}(1 - X_{OL})}{1 + y_{OLo}X_{OL}} \quad (\text{atm}) \quad (17)$$

$$P_{ONE} = \frac{P_{ONEo} + P_{OLo}X_{OL}}{1 + y_{OLo}X_{OL}} \quad (\text{atm}) \quad (18)$$

$$P_{H_2} = \frac{P_{Ho} + P_{OLo}X_{OL}}{1 + y_{OLo}X_{OL}} \quad (\text{atm}) \quad (19)$$

Equation 14 can be rewritten as

$$-\frac{d\left(\frac{C_{OL}}{M_{OL}}\right)}{d\left(\frac{W}{Q_L}\right)} = \frac{d\left(\frac{C_{ONE}}{M_{ONE}}\right)}{d\left(\frac{W}{Q_L}\right)} = \frac{d\left(\frac{C_{H_2}}{M_{H_2}}\right)}{d\left(\frac{W}{Q_L}\right)} = r_1 \quad (20)$$

The cyclohexanone concentration versus W/Q_L can be obtained by integrating eq 20:

$$C_{ONE} = C_{ONEo} + M_{ONE} \int_0^{W/Q_L} r_1 d\left(\frac{W}{Q_L}\right) \quad (21)$$

Experimental values obtained for cyclohexanone concentration (milligrams per kilogram) versus W/Q_L ($\text{g}_{\text{cat}} \text{h kg}^{-1}$) were fitted to eq 21 by substituting the reaction rates with the kinetic expressions in Table 2, with partial pressures of compounds calculated by stoichiometry from cyclohexanol conversion (eqs 17–19).

Nonlinear regression (Marquardt algorithm) was applied in the fitting procedure using the commercial Aspen Custom Modeler simulator, which minimizes the square sum of residuals between the experimental and predicted values.

It was found that the adsorption constants of models M1–M3 do not change appreciably with temperature in the range studied, as reported in the literature.¹⁴

The values obtained for the kinetic parameters for each model in Table 2 are summarized in Table SI-4 of the Supporting Information. Residual sums were calculated by comparison of experimental data to those predicted by the corresponding kinetic model. Standard deviations of the estimated parameters are also provided in Table SI-3 of the Supporting Information. As can be seen, the models tested reached similar residual sums of squares, correlation factors, and standard deviations.

The small differences obtained among models M1–M3 can be explained because of the low adsorption constant of hydrogen in models M2 and M3 in comparison to those obtained for cyclohexanone and cyclohexanol. This small adsorption of hydrogen on a copper catalyst was also previously found.¹³

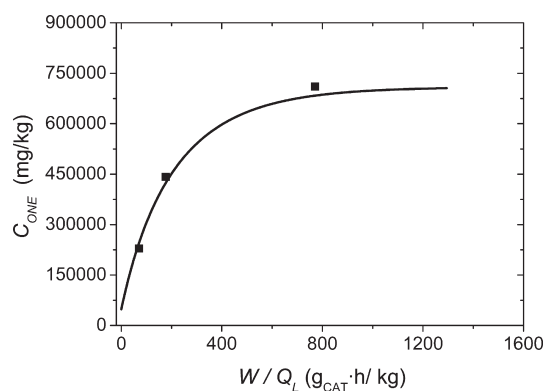


Figure 4. ONE concentration vs W/Q_L ($T = 290$ °C, $y_{OLo} = 0.48$, $y_{ONEo} = 0.03$, and $y_{H_2o} = 0.50$). Symbols depict experimental data. The line depicts simulated values predicted by eq 22.

Therefore, model M1 was selected for the main reaction:

$$r_1 = \frac{\exp\left(16.96 - \frac{6896}{T}\right) \left[P_{OL} - \frac{P_{ONE}P_{H_2}}{\exp\left(13.19 - \frac{7515}{T}\right)} \right]}{1 + 0.846P_{OL} + 1.160P_{ONE}} \quad (\text{mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}) \quad (22)$$

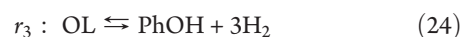
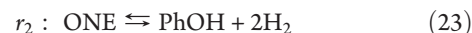
Cyclohexanone experimental data and the data predicted by eqs 21 and 22 versus W/Q_L values are plotted in Figure 1. As can be seen, experimental data are reproduced well by model M1.

To check the validity of model M1 for higher hydrogen partial pressures, three additional runs were conducted by feeding an equimolecular mixture of cyclohexanol and hydrogen, at 290 °C and W/Q_L values of 71, 177, and 771 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h kg}^{-1}$. As can be seen in Figure 4, experimental and predicted values are quite similar, confirming the model when the low hydrogen adsorption is considered.

3.2. Kinetic Model of Phenol Formation. As cited previously, phenol was the main impurity of cyclohexanol dehydrogenation using the Cu Zn catalyst. In the literature, its origin is discussed by several authors. In most of the cases, phenol is thought to be generated from cyclohexanol, although some papers also indicate the possibility of formation simultaneously from both cyclohexanol and cyclohexanone.^{7,8} However, in our previous work,³ we found that phenol was formed at a higher rate when the cyclohexanone concentration was increased, suggesting that this impurity is mainly obtained from cyclohexanone instead of cyclohexanol. No kinetic studies of phenol formation in cyclohexanol dehydrogenation have been published.

Two reaction pathways are proposed for phenol formation in this work. Scheme I (S1) suggests that phenol is generated from cyclohexanone dehydrogenation, and Scheme II (S2) suggests that this impurity is formed from cyclohexanol.

Reaction rates r_2 and r_3 correspond to dehydrogenation of cyclohexanone to phenol and dehydrogenation of cyclohexanol to phenol in the gas phase, respectively:



The equilibrium constants of reactions r_2 and r_3 , Kp_2 and Kp_3 , respectively, were estimated using the same procedure applied for Kp_1 for the main reaction (r_1), and values in eqs 25 and 26 were obtained:

$$Kp_2 = \exp\left(31.68 - \frac{16654}{T}\right) \quad (\text{atm}) \quad (25)$$

$$Kp_3 = \exp\left(45.56 - \frac{24169}{T}\right) \quad (\text{atm}) \quad (26)$$

The equilibrium constants obtained are quite high, and the amount of phenol compared to that of cyclohexanol and cyclohexanone is very small. Therefore, the reverse reactions have not been taken into account in the corresponding kinetic equations.

The reaction pathways and kinetic equations for phenol formation are listed in Table 3. The relationship between phenol production rate (R_{PhOH}) and reaction rates (r_1 , r_2 , and r_3) are summarized in Table 3. Kinetic constants are expressed as a function of temperature by using the Arrhenius equation. On the other hand, as cyclohexanol and cyclohexanone are the major compounds, the adsorption term, D , appearing in r_2 and r_3 in

Table 3. Phenol Formation Reaction Pathways, Kinetic Equations, and the Relationship between the Phenol Production Rate and Reaction Rates

S1	S2
$r_1: \text{OL} \rightleftharpoons \text{ONE} + \text{H}_2$	$r_1: \text{OL} \rightleftharpoons \text{ONE} + \text{H}_2$
$r_2: \text{ONE} \rightarrow \text{PhOH} + 2\text{H}_2$	$r_3: \text{OL} \rightarrow \text{PhOH} + 3\text{H}_2$
$r_2 = (k_2 P_{\text{ONE}})/D^a$	$r_3 = (k_3 P_{\text{OL}})/D^a$
$k_2 = k_{02} \exp[-E_2/(RT)]$	$k_3 = k_{03} \exp[-E_3/(RT)]$
$R_{\text{PhOH}} = r_2$	$R_{\text{PhOH}} = r_3$
^a $D = 1 + 0.846P_{\text{OL}} + 1.610P_{\text{ONE}}$	

Table 3 can be considered to be the same as that obtained for the main reaction (see eq 22).

Experimental values obtained in runs 1–3 for phenol concentration (milligrams per kilogram) versus W/Q_L ratio ($\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}/\text{kg}$), shown in Figure 2, were fitted according to an integral version of eq 14:

$$C_{\text{PhOH}} = M_{\text{PhOH}} \int_0^{W/Q_L} R_{\text{PhOH}} d\left(\frac{W}{Q_L}\right) \quad (27)$$

R_{PhOH} was replaced by r_2 and r_3 in models S1 and S2, respectively (Table 3). Nonlinear regression (Marquardt algorithm) using the commercial Aspen Custom Modeler simulator was employed.

Values of cyclohexanone, cyclohexanol, and hydrogen with W/Q_L appearing in equations r_2 and r_3 were not fitted but predicted by using eqs 16–19, 21, and 22. Because phenol is an impurity, this procedure yields more reliable kinetic constants for phenol formation.

Values obtained for the kinetic constants, the residual sum of squares, and the standard deviation for Schemes S1 and S2 in Table 3 are summarized in Table SI-5 of the Supporting Information. Scheme S1 presents a significantly lower residual sum of squares of phenol concentration than Scheme S2, suggesting that phenol is obtained mainly from cyclohexanone. The phenol concentration predicted by eq 27 using both Schemes S1 and S2 with the kinetic parameters for r_2 and r_3 appearing in Table SI-5 are shown as lines in panels a and b of Figure 5. From Figure 5, one can conclude that phenol is obtained from cyclohexanone.

To check the validity of this conclusion, we conducted additional runs by feeding pure cyclohexanone at 290 °C. W/Q_L ratios were fixed at 177, 771, and 1612 $\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$. Negligible cyclohexanone conversion (<3%) was found. Experimental and predicted phenol values from eq 27 using Scheme S1 in Table 3 and kinetic parameters listed in Table SI-5 of the Supporting

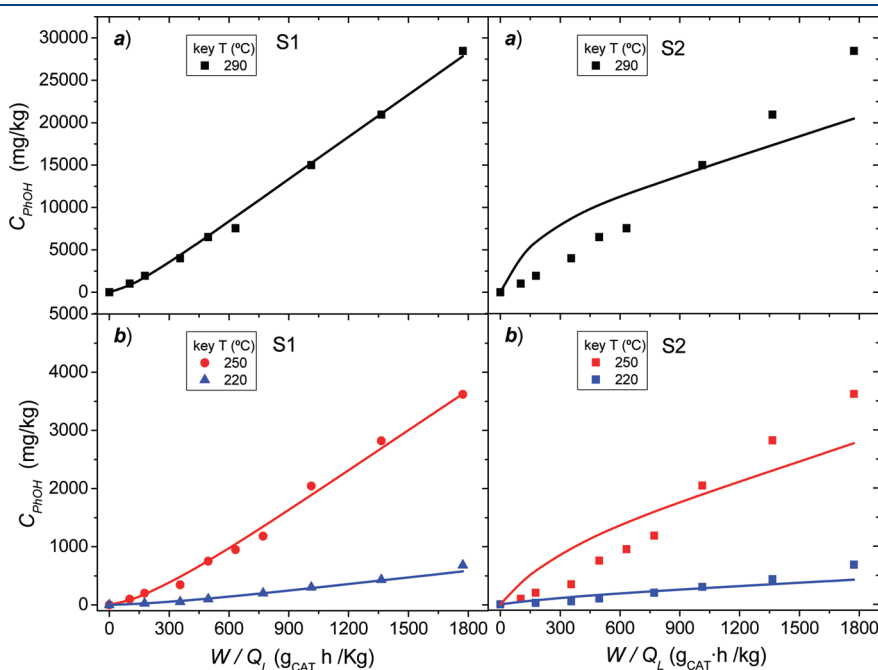


Figure 5. PhOH concentration vs W/Q_L at (a) 290 °C or (b) 250 or 220 °C. Symbols depict experimental data (runs 1–3 in Table SI-2 of the Supporting Information; $y_{\text{OLO}} = 0.95$, $y_{\text{ONEo}} = 0.05$, and $y_{\text{H}_2\text{o}} = 0$). Solid lines depict simulated values predicted by Schemes S1 and S2 (Table 3). Kinetic parameters are listed in Table SI-5 of the Supporting Information.

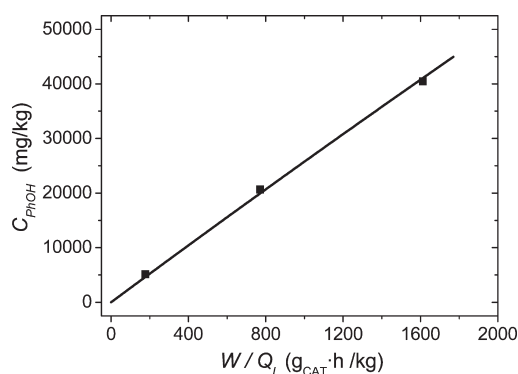


Figure 6. PhOH concentration vs W/Q_L ($T = 290$ °C, $y_{\text{OLO}} = 0$, $y_{\text{ONEo}} = 1$, and $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0$). Symbols depict experimental data. Lines depict values predicted by eq 28.

Information are shown in Figure 6. As can be seen, the phenol concentration obtained when pure cyclohexanone is fed to the reactor is also quite well predicted. Therefore, Scheme S1 is validated in explaining phenol formation, with the formation rate of this impurity being given by the following kinetic equation:

$$r_2 = \frac{\exp\left(23.95 - \frac{13661}{T}\right) P_{\text{ONE}}}{1 + 0.846P_{\text{OL}} + 1.160P_{\text{ONE}}} \quad (\text{mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}) \quad (28)$$

4. CONCLUSIONS

Catalytic dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone in the gas phase was conducted using a copper zinc oxide catalyst. Phenol was obtained as the main impurity. This compound was found to be produced through the cyclohexanone reaction pathway and not through cyclohexanol, as usually stated in the literature. This conclusion was corroborated by fitting experimental phenol production rates to the selected kinetic model. Moreover, phenol production when pure cyclohexanone was fed to the reactor was correctly predicted using the kinetic model obtained from runs in which cyclohexanol was fed into the reactor.

To reach a reliable kinetic equation for the phenol production rate, the kinetics of the main reaction (dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone) was previously determined. Hydrogen adsorption was almost negligible with the catalyst used. Temperature has a strong influence on the phenol production rate; it was found that the level of phenol production increases notably when the temperature increases from 250 to 290 °C.

■ ASSOCIATED CONTENT

S Supporting Information. Additional experimental data. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: aromeros@quim.ucm.es. Phone and fax: 34913944171.

■ ACKNOWLEDGMENT

This work was funded by the Spanish Ministry of Science and Innovation under Contracts CTM 2006-00317 and PET

2008-0130. We express our gratitude to UBE Corporation Europe S.A. for its support and Süd-Chemie AG for supplying the catalyst.

■ NOTATION

- C_j = concentration of compound j , mg/kg
 C_{j0} = initial concentration of compound j , mg/kg
 C_p = molar heat capacity, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
 D = adsorption term
 E_i = activation energy for reaction i
 F_j = molar flow rate of compound j , mmol/h
 FBR = fixed bed reactor
 GHSV = gas hourly space velocity, h^{-1}
 ΔG = Gibbs free energy, J/mol
 ΔH_{fj} = enthalpy of formation of compound j , J/mol
 ΔH_{fj}° = standard enthalpy of formation of compound j , J/mol
 ΔH_r = reaction enthalpy, kJ/mol
 ΔH_j = enthalpy of formation of compound j , J/mol
 K_j = adsorption constant of compound j , atm^{-1}
 K'_j = adsorption constant of compound j , $\text{atm}^{-1/2}$
 K_{Oj} = adsorption factor of compound j , atm^{-1}
 Kp_i = equilibrium constant for reaction i , atm
 k_i = reaction rate constant for reaction i , $\text{mmol atm}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$
 k_{oi} = frequency factor for reaction i , $\text{mmol atm}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$
 M_j = molecular weight of compound j , mg/mmol
 n = total numbers of data points
 P_T = total pressure, atm
 P_j = partial pressure of compound j , atm
 P_{j0} = initial partial pressure of compound j , atm
 Q_L = mass flow rate, kg/h
 R = gas constant, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
 R_j = production rate, $\text{mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$
 r_i = reaction rate for reaction i , $\text{mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$
 R^2 = correlation factor
 ΔS_{fj}° = standard entropies of compound j , $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
 ΔS_j = entropy of compound j , $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
 $\text{SQR} = \text{residual sum of square, } \Sigma(C_{\text{experimental}} - C_{\text{calculated}})^2, \text{ mg}^2/\text{kg}^2$
 T = absolute temperature, K
 W = catalyst weight in the reactor, g
 W/Q_L = catalyst weight to mass flow rate ratio, $\text{g}_{\text{cat}} \text{h kg}^{-1}$
 X_j = conversion of compound j
 Y_j = yield to compound j
 y_{j0} = initial molar fraction of compound j
 y_j = molar fraction of compound j

■ Greek Letters

- Δ = difference
 ν_j = stoichiometric coefficient of compound j
 σ_{st}^2 = standard deviation, $[\Sigma(C_{\text{experimental}} - C_{\text{calculated}})^2/n]^{1/2}$, mg/kg

■ Subscripts

- H2 = hydrogen
 OL = cyclohexanol
 ONE = cyclohexanone
 PhOH = phenol
 1 = dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone
 2 = dehydrogenation of cyclohexanone to phenol
 3 = dehydrogenation of cyclohexanol to phenol
 0 = initial state, standard state

■ REFERENCES

- (1) Ritz, J.; Fuchs, H.; Kieczka, H.; Moran, W. C. *Caprolactam. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Cambell, F., Pfefferkorn, R., Rounsaville, J. R., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1986; Vol. A5, pp 31–50.
- (2) Romero, A.; Santos, A.; Yustos, P. Effect of Methyl- δ -valerolactams on the Quality of ϵ -Caprolactam. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 1558.
- (3) Romero, A.; Santos, A.; Escrig, D.; Simon, E. Comparative Dehydrogenation of Cyclohexanol to Cyclohexanone with Commercial Copper Catalysts: Catalytic Activity and Impurities Formed. *Appl. Catal., A* **2011**, *392*, 19–27.
- (4) Fridman, V. Z.; Davydov, A. A. Dehydrogenation of Cyclohexanol on Copper Containing Catalysts: I. The Influence of the Oxidation State of Copper on the Activity of Copper Sites. *J. Catal.* **2000**, *195*, 20–30.
- (5) Ji, D.; Zhu, W.; Wang, W. Z.; Wang, G. Dehydrogenation of Cyclohexanol on Cu-ZnO/SiO₂ catalysts: The Role of Copper Species. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 1891–1895.
- (6) Mendes, F. T. M.; Schmal, M. The Cyclohexanol Dehydrogenation on Rh-Cu/Al₂O₃ Catalysts: 2. Chemisorption and Reaction. *Appl. Catal., A* **1997**, *163*, 153–164.
- (7) Tétényi, P.; Paál, Z. Comment on “Dehydrogenation of Cyclohexanol on Copper Containing Catalysts. I. The Influence of the Oxidation State of Copper on the Activity of Copper Sites” by V. Z. Fridman and A. A. Davydov. *J. Catal.* **2002**, *208*, 494–496.
- (8) Fridman, V. Z.; Davydov, A. A. Reply to Tétényi and Paál. *J. Catal.* **2002**, *208*, 497–498.
- (9) Kumar, V. S.; Reddy, S. S.; Padmasri, A. H.; Raju, B. D.; Reddy, I. A.; Rama Rao, K. S. Role of CO/CO₂ Co-feeding in the Dehydrogenation of Cyclohexanol to Cyclohexanone over Cu-ZnO based catalysts. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 899–905.
- (10) Nagaraja, B. M.; Padmasri, A. H.; Seetharamula, P.; Reddy, K. H. P.; Raju, B. D.; Rama Rao, K. S. A Highly Active Cu-MgO-Cr₂O₃ catalyst for Simultaneous Synthesis of Furfuryl Alcohol and Cyclohexanone by a Novel Coupling Route-Combination of Furfural Hydrogenation and Cyclohexanol Dehydrogenation. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *278*, 29–37.
- (11) Romero, A.; Yustos, P.; Santos, A. Dehydrogenation of Cyclohexanol to Cyclohexanone: Influence of Methylcyclopentanols on the Impurities Obtained in ϵ -Caprolactam. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 3654–3661.
- (12) Gut, G.; Jaeger, R. Kinetics of the Catalytic Dehydrogenation of Cyclohexanol to Cyclohexanone on a Zinc Oxide Catalyst in a Gradientless Reactor. *Chem Eng. Sci.* **1982**, *37*, 319–326.
- (13) Orizarsky, I. V.; Petrov, L. A.; Petrova, M. V. Kinetics of Dehydrogenation of Cyclohexanol to Cyclohexanone on a Bag Type Copper-Alloy Catalyst. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1981**, *17*, 427–431.
- (14) Zhang, M.; Li, W.; Guan, N.; Tao, K. Kinetics Study on Catalytic Dehydrogenation of Cyclohexanol. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* **2002**, *23*, 861–865.
- (15) Rovskii, V. A.; Medvedeva, O. N.; Bel'skaya, R. I.; Kol'tsov, N. I.; Kiperman, S. L. The Kinetic of the Dehydrogenation of Cyclohexanol to Cyclohexanone on a Modified Copper-Magnesium Catalyst. *Russ. Chem. Bull.* **1981**, *30*, 366–368.
- (16) Athappan, R.; Srivastava, R. D. Kinetic of Parallel Dehydrogenation and Dehydration of Cyclohexanol on NiO-Al₂O₃ Catalyst Systems. *AIChE J.* **1980**, *26*, 517–521.
- (17) Morita, M.; Kawashima, E.; Nomura, K.; Sumi, M.; Hirai, E. Catalytic Dehydrogenation of Cyclohexanol in Gas Phase. *Kanazawa Daigaku Kogakubu Kiyo* **1970**, *5*, 389–397.
- (18) Wittcof, H. A.; Reuben, B. G. *Industrial Organic Chemicals*; John Wiley & Sons: New York, 1996; pp 253–264.
- (19) Kabo, G. J. Thermodynamic Properties of Cyclohexanol and Cyclohexanone. *J. Chem. Thermodyn.* **1988**, *20*, 429–437.

ARTÍCULO 4

Kinetic model of 2-cyclohexenone formation from cyclohexanol and 2-cyclohexenol dehydrogenation

Ernesto Simón, Fernando Pardo, David Lorenzo, Aurora Santos, Arturo Romero.

Chemical Engineering Journal 192 (2012) 129–137.

Factor de impacto: 3.461 (según JCR Edition Science, 2011)



Kinetic model of 2-cyclohexenone formation from cyclohexanol and 2-cyclohexenol dehydrogenation

Ernesto Simón, Fernando Pardo, David Lorenzo, Aurora Santos, Arturo Romero *

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 January 2012
Received in revised form 9 March 2012
Accepted 13 March 2012
Available online 30 March 2012

Keywords:

Kinetic
Reaction scheme
Dehydrogenation
2-Cyclohexenone
2-Cyclohexenol
Phenol
Cyclohexanol
Cyclohexanone
1,3-Cyclohexadiene

ABSTRACT

In this study, a kinetic model (including reaction scheme and the kinetic parameters) for formation reactions of dehydrogenation impurities (2-cyclohexenone and phenol) was developed for the cyclohexanol and 2-cyclohexenol dehydrogenation processes. 2-Cyclohexenol used to be an impurity contained in commercial cyclohexanol. Runs were carried out at 250 and 290 °C in a fixed bed reactor using a Cu–Zn catalyst. It was found that 2-cyclohexenol quickly produces 2-cyclohexenone and other dehydration impurities, and 2-cyclohexenone rapidly reverts to cyclohexanone in the presence of hydrogen. Phenol formed from high amounts of cyclohexanone and hydrogen is mainly produced by the direct reaction of cyclohexanone.

In the caprolactam manufacturing process, cyclohexanone is mostly produced by cyclohexanol dehydrogenation. Using Cu–Zn catalysts, as in this study, phenol is obtained as the main impurity, at high concentrations and formed from cyclohexanone. However, 2-cyclohexenone was also found as a dehydrogenation impurity. This compound can produce unsaturated lactam in the caprolactam production from cyclohexanone that considerably decreases the quality of nylon. Therefore, 2-cyclohexenone can be produced from cyclohexanone or 2-cyclohexenol. In turn, phenol can originate directly from cyclohexanone dehydrogenation or from 2-cyclohexenone dehydrogenation in a serial reaction process.

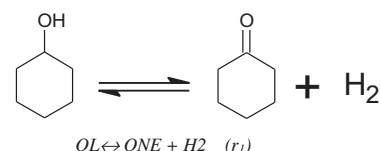
© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

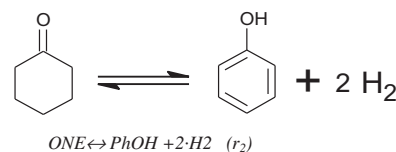
Catalytic dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone is an important industrial process especially in producing ϵ -caprolactam and adipic acid, the main raw materials in the manufacture of nylon-6 and nylon-6.6, respectively [1,2].

Most of the uses of ϵ -caprolactam depend on the type and amount of impurities that it contains [3]. In order to manufacture polyamide fiber, the raw materials must increasingly meet higher purity requirements [4]. The impurities can come from the products formed in the transformation stages of the reagents such as the dehydrogenation of cyclohexanol, a critical process, where the minimization of impurities that can seriously affect the latter stage is necessary. From an industrial point of view, heterogeneous catalytic gas-phase dehydrogenation at atmospheric pressure is severely limited by being a highly endothermic reaction ($\Delta H = 65$ kJ/mol) with an unfavorable thermodynamic equilibrium [5], and also involves complex consequent-parallel reactions, where selectivity for cyclohexanone decreases because of an increase in the yields of impurities [6,7].

In our previous work, some catalysts based on copper were tested in the cyclohexanol (OL) dehydrogenation process [8]:



Cyclohexanone (ONE) and hydrogen (H₂) were confirmed as the main products and the impurities arising from dehydration and dehydrogenation were identified and quantified. A commercial copper zinc oxide was the catalyst with the highest activity and best selectivity for cyclohexanone among those tested [8]. The main impurity obtained from cyclohexanol dehydrogenation with this catalyst was phenol (PhOH). This compound was found to be produced via the cyclohexanone reaction pathway and not from cyclohexanol, as usually stated in the literature [9]. The following reaction was proposed [10] to account for phenol production:



From fitting of experimental data, a kinetic model for both the main reaction (r_1) and the phenol formation reaction (r_2) was

* Corresponding author. Tel./fax: +34 34913944171.

E-mail addresses: esimonc@quim.ucm.es (E. Simon), fpardo@quim.ucm.es (F. Pardo), dlorenzo@quim.ucm.es (D. Lorenzo), aursan@quim.ucm.es (A. Santos), aromeros@quim.ucm.es (A. Romero).

Nomenclature

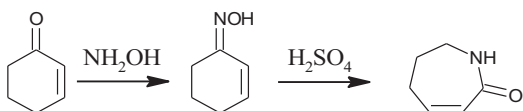
B	sum of products from 2-cyclohexenol dehydration	r_i	reaction rate for the i reaction, mmol/g _{cat} ·h
BZN	benzene	SQR	residual sum of square
C_j	concentration of the j compound, mg/kg _w		$\sum (C_{jL}^{\text{experimental}} - C_{jL}^{\text{simulated}})^2$, mg ² /kg ²
C_{j0}	initial concentration of the j compound, mg/kg _w	T	absolute temperature, K
C_{jL}	concentration of the j compound at the condensed phase at reactor outlet, mg/kg _L	W	catalyst weight in the reactor, g
1,3-CXEN	1,3-cyclohexadiene	W/Q_L	catalyst weight to liquid flow rate ratio, g _{cat} ·h/kg _L
CXEN	cyclohexene	y_{j0}	initial molar fraction of the j compound
CXENOL	2-cyclohexenol	y_j	molar fraction of the j compound
CXENONE	2-cyclohexenone	<i>Greek letters</i>	
H_2	hydrogen	σ_{st}^2	standard deviation, $\sqrt{\frac{\sum (C_{\text{experimental}} - C_{\text{calculated}})^2}{n}}$, mg /kg
H_2O	water	<i>Subscripts</i>	
D	adsorption term	B	B compound
F_j	molar flow rate of j compound, mmol/h	CXENOL	2-cyclohexenol
FBR	fixed bed reactor	CXENONE	2-cyclohexenone
ΔH_r	reaction enthalpy, kJ/mol	H_2	hydrogen
K_j	cyclohexanol adsorption constant of the j compound, atm ⁻¹	i	reaction
K_{pi}	equilibrium constant for the i reaction, atm	j	compound
k_i	reaction rate constant for the i reaction, mmol/atm·g _{cat} ·h	L	liquid
M_j	molecular weight of the j compound, mg/mmol	N_2	nitrogen
OL	cyclohexanol	$n\text{-}C_{12}$	dodecane
ONE	cyclohexanone	OL	cyclohexanol
P	liquid flow rate to total mass flow rate ratio, kg _L /kg _w	ONE	cyclohexanone
P_T	total pressure, atm	PhOH	phenol
P_j	partial pressure of the j compound, atm	W	total mass
PhOH	phenol	°	related to the entrance to the reactor
PZ	permanganate number	1	dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone
Q_w	total mass flow rate fed to the reactor (liquid and gas phases), kg _w /h	2	dehydrogenation of cyclohexanone to phenol
Q_L	mass flow rate of the liquid phase fed to the reactor, kg _L /h	3	dehydrogenation of cyclohexanone to 2-cyclohexenone
R_j	production rate, mmol/g _{cat} ·h	4	dehydrogenation of 2-cyclohexenone to phenol
		5	dehydrogenation of 2-cyclohexenol to 2-cyclohexenone
		6	dehydration of 2-cyclohexenol to B

proposed, which explained the experimental results fairly well [10]. These kinetic equations are as follows:

$$r_1 = \frac{\exp\left(16.96 - \frac{6896}{T}\right) \cdot \left(P_{OL} - \frac{P_{ONE} \cdot P_{H_2}}{\exp\left(13.91 - \frac{7513}{T}\right)}\right)}{1 + 0.846 \cdot P_{OL} + 1.610 \cdot P_{ONE}} \quad (\text{mmol/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}) \quad (1)$$

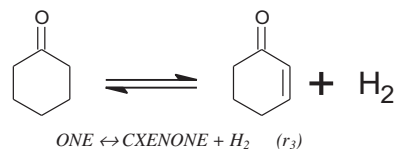
$$r_2 = \frac{\exp\left(23.95 - \frac{13661}{T}\right) \cdot P_{ONE}}{1 + 0.846 \cdot P_{OL} + 1.610 \cdot P_{ONE}} \quad (\text{mmol/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}) \quad (2)$$

However, 2-cyclohexenone (CXENONE) was also found as an impurity in cyclohexanone dehydrogenation [8], but in much smaller amounts than phenol. A few authors have mentioned the formation of 2-cyclohexenone [11,12] as an impurity in the production of cyclohexanone from cyclohexanol, but there is no experimental evidence on its origin described in the literature. Nevertheless, if this impurity is present in cyclohexanone, 2-cyclohexenone will develop into the corresponding unsaturated oxime during the oximation and to the unsaturated lactam in the Beckmann rearrangement stage [13]. After polycondensation, the unsaturated lactam, azocyclohepten-2-one, produces a rubber that dramatically reduces the quality of nylon and its permanganate number (PZ) [14].

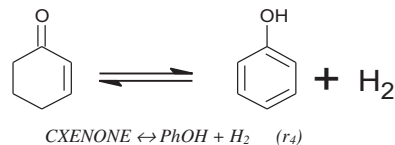


Although the PZ is also appreciably decreased by the presence of phenol [14] this impurity can be simply separated out by distillation from cyclohexanone due to differences in their boiling points (182 and 155 °C, respectively) [15]. By contrast, removal of 2-cyclohexenone in the cyclohexanone distillation process is more difficult [16].

The impurity 2-cyclohexenone might be formed from cyclohexanone by dehydrogenation:

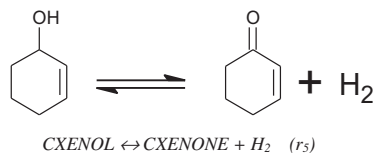


In addition, 2-cyclohexenone might also be dehydrogenated to phenol according to the following reaction:



Therefore, while phenol has been shown to be directly formed from cyclohexanone [10] by dehydrogenation (reaction r_2), this impurity could also be produced in a reaction series with 2-cyclohexenone as an intermediate (reactions r_3 and r_4).

Moreover, 2-cyclohexenol (CXENOL) is an impurity that usually accompanies cyclohexanol. It is found both in a commercial cyclohexanol product and in cyclohexanol-cyclohexanone mixture from cyclohexane oxidation to dehydrogenation. This compound could produce 2-cyclohexenone by dehydrogenation:



The aim of this work was to develop and validate a detailed kinetic model for cyclohexanol and 2-cyclohexenol dehydrogenation, quantitatively including the formation of all these dehydrogenation impurities (phenol and 2-cyclohexenone). To do this, the previously selected copper zinc oxide catalyst was used and new experiments were carried out in a fixed bed reactor at steady state operation conditions.

The kinetic model should be able to predict the changes in all compounds (reactants, including 2-cyclohexenol, products and dehydrogenation impurities) obtained during the dehydrogenation/hydrogenation process. Variables such as temperature and composition must be accounted for in the kinetic model.

Runs feeding small amounts of 2-cyclohexenone, 2-cyclohexenol, phenol and cyclohexanone in an inert solvent were carried out. Hydrogen or nitrogen atmospheres were used for better discrimination of the reversibility of reactions r_2 – r_5 .

Results obtained in these runs are analyzed together with the distribution products obtained under the usual conditions employed in a commercial cyclohexanol dehydrogenation process (pure cyclohexanol with a small percentage of cyclohexanone is fed to the reactor).

2. Experimental

2.1. Reactants and products

2-Cyclohexenone (Aldrich, catalog No. 92509), 2-cyclohexenol (Aldrich, catalog No. C102652), cyclohexanol (Sigma–Aldrich, catalog No. 105899), cyclohexanone (Fluka, catalog No. 29135), phenol (Riedel-de Haën, catalog No. 33517), cyclohexene (Fluka, catalog No. 29230), benzene (Aldrich, catalog No. 270709), 1,3-cyclohexadiene (Aldrich, catalog no C100005), dodecane (Sigma–Aldrich, D-221104) and 1,4-benzodioxane (Aldrich, catalog No. 179000) were used as reactants or standards.

2.2. Catalyst

A commercial copper zinc oxide catalyst from Süd-Chemie (catalog No. T-2130) selected in previous reports [8,10] was used. The characteristics of the catalyst are listed in those studies.

2.3. Catalytic activity runs

Catalytic dehydrogenation or hydrogenation of cyclohexanol, 2-cyclohexenone, 2-cyclohexenol, phenol and cyclohexanone in the gas phase was conducted at atmospheric pressure in a continuous flow fixed-bed reactor consisting of a stainless steel tube with an internal diameter of 0.85 cm and a length of 12.5 cm. The beds were filled with 3 or 10 g of catalyst. The bed volume was completed with nonporous glass spheres, inert glass wool, and stainless steel wire mesh. The catalysts were stable over the time interval used. As pretreatment, the catalyst was reduced with a

95% nitrogen/5% hydrogen mixture at 180 °C for 18 h. A detailed scheme of the experimental setup is given in Fig. 1.

Before the reaction started, the catalyst was stabilized with N_2 at reaction temperature. The operating temperatures were 250 and 290 °C. Once the reaction had been completed, the catalyst was cooled in a flow of N_2 .

When 2-cyclohexenone, 2-cyclohexenol, phenol or cyclohexanone were fed into the reactor, dodecane was chosen as inert solvent. In these runs nitrogen and hydrogen flows were used to reach dehydrogenation and hydrogenation conditions. The gas flow rate was maintained constant (mole gas/mole fed = 3). A 1% by weight reactant in dodecane mixture was prepared and fed to the reactor (10000 mg/kg).

When pure cyclohexanol was used as a reactant, solidification was prevented by adding 5% by weight cyclohexanone.

Dehydrogenation and hydrogenation runs were performed in duplicate, with the differences observed between runs being less than 5%. Average values were used in the simulation.

A high-precision pump provided a constant liquid flow rate. Ratios of catalyst weight to mass flow rate of liquid phase fed to the reactor, W/Q_L , were increased from 102 to 1899 gcat.h kg⁻¹. The vapor effluent from the reactor was cooled to 20 °C, and liquid and gas phases were separated and collected. The liquid phase was analyzed by chromatography. The catalyst was run for 10 h under operational conditions for each experiment. Steady state was achieved after reaction for 4 h. No changes in catalytic activity were observed during the period it was used. The steady state samples were analyzed, and these values were used for all subsequent calculations. The pressure drop in the fixed bed was also negligible. External and internal mass transfer resistances were found to be negligible under the conditions of the experiments.

2.4. Analytical methods

2-Cyclohexenone (CXENONE), 2-cyclohexenol (CXENOL), cyclohexanol (OL), cyclohexanone (ONE), phenol (PhOH), cyclohexene (CXEN), benzene (BZN) and 1,3-cyclohexadiene (1,3-CXEN) were analyzed by GC/MS (HP 6890N MSD 5975B). An HP-INNOWAX 19091N-133 (cross-linked PEG) 60 m × 0.25 mm (Ø) × 0.25 µm column was used, and 1,4-benzodioxane was used as the ISTD for calibration. Standards used for quantitative analysis were calibrated from their commercial products. Water content was measured by volumetric titration method using a Karl–Fisher Titrator (Crison TitroMatric KF).

3. Results and discussion

Runs carried out under kinetic control regime are summarized in Table 1. Results in Figs. 2–6 show the concentration of the compound in the condensed liquid phase at reactor outlet. For all runs mass balance was adequately accomplished and condensation impurities were not significantly produced.

3.1. Discrimination of the reaction scheme

In runs 1 to 4 a 1% (by weight) 2-cyclohexenone in dodecane was used as the reactant at temperatures of 290 and 250 °C, using nitrogen flow (runs 2 and 4) or hydrogen flow (runs 1 and 3). In this way, the formation of phenol from 2-cyclohexenone (r_4) or the reversibility of 2-cyclohexenone to cyclohexanone (r_3) reactions can be discriminated, respectively. Experimental results are plotted as symbols in Fig. 2.

As Fig. 2 shows, in the absence of initial hydrogen flow (runs 2 and 4), 2-cyclohexenone reacts mainly to produce phenol.

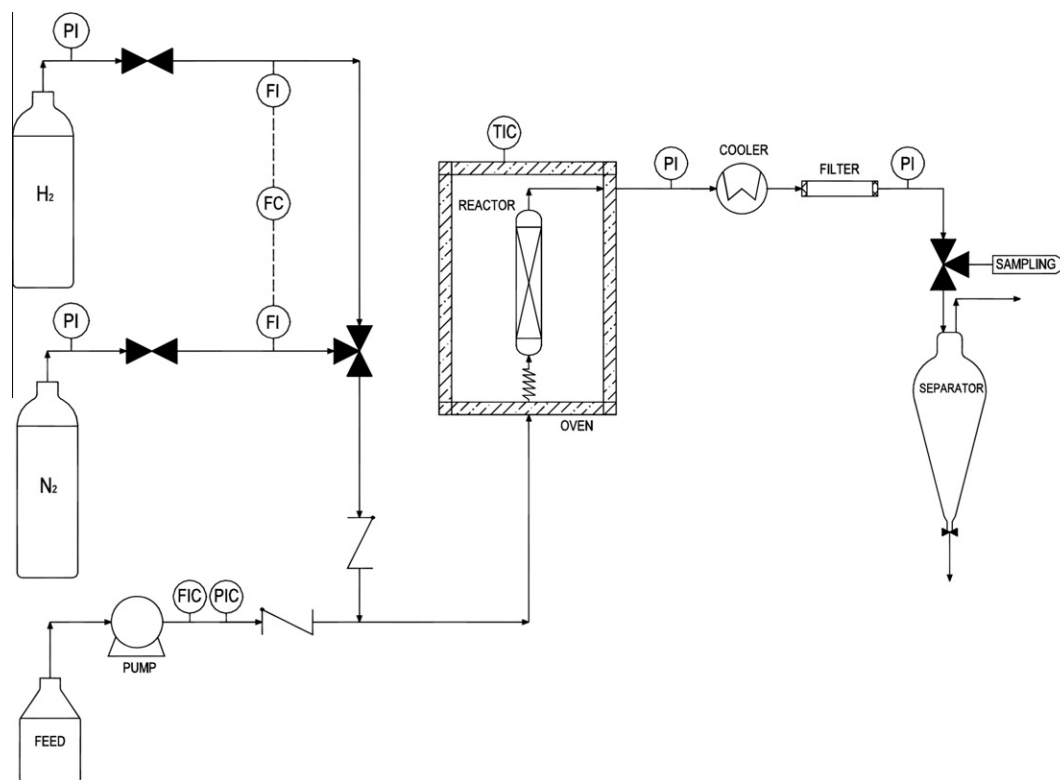


Fig. 1. Scheme of experimental setup.

Table 1

Experimental Conditions of the runs. $P_1 = 1$ atm. $W = 3$ g_{cat} ($^*W = 10$ g_{cat}). $p =$ ratio of condensed mass flow rate to total mass flow rate.

Run	T (°C)	$y_{H_2 o}$	$y_{N_2 o}$	$y_{nC_{12} o}$	$y_{CXENONE o}$	$y_{CXENOL o}$	$y_{ONE o}$	$y_{OL o}$	$y_{PhOH o}$	W/Q_L (g _{cat} -h/kg)	$p = Q_L/Q_w$
1	290	0.33	0	0.659	0.011	0	0	0	0	207.8–1899.7	0.99
2	290	0	0.33	0.659	0.011	0	0	0	0	207.8–1899.7	0.92
3	250	0.33	0	0.659	0.011	0	0	0	0	207.8–1899.7	0.99
4	250	0	0.33	0.659	0.011	0	0	0	0	207.8–1899.7	0.92
5*	290	0	0	0	0	0	0.05	0.95	0	102–1773	1.00
6*	250	0	0	0	0	0	0.05	0.95	0	102–1773	1.00
7	290	0.33	0	0.659	0	0	0.011	0	0	207.8–1899.7	0.99
8	290	0	0.33	0.659	0	0	0.011	0	0	207.8–1899.7	0.92
9	290	0.33	0	0.659	0	0	0	0	0.011	207.8–1899.7	0.99
10	290	0.33	0	0.659	0	0.011	0	0	0	102.3–588.4	0.99
11	290	0	0.33	0.659	0	0.011	0	0	0	102.3–452.3	0.92
12	250	0.33	0	0.659	0	0.011	0	0	0	102.3–452.3	0.99
13	250	0	0.33	0.659	0	0.011	0	0	0	102.3–588.4	0.92

However, as phenol production increases cyclohexanone also appears in the reaction media, which implies that the hydrogen produced in the dehydrogenation to phenol is used to produce cyclohexanone by 2-cyclohexenone hydrogenation (reverse reaction r_3). As only small amounts of hydrogen are produced under the reaction conditions used in runs 2 and 4 a low value of the equilibrium constant of reaction r_3 is deduced.

For runs carried out in a hydrogen atmosphere (1 and 3) rapid disappearance of 2-cyclohexenone and a significant increase of cyclohexanone production can be seen in Fig. 2. In runs 1 and 3, phenol is formed in lower amounts than that found in runs 2 and 4 under nitrogen flow. This is due to the faster conversion of 2-cyclohexenone to cyclohexanone in hydrogen atmosphere. All these findings corroborate a lower value for equilibrium constant of reaction r_3 .

Runs 5 and 6 were carried out by feeding 95% weight of OL and 5% weight of ONE, at 290 and 250 °C, as representative of industrial

operation conditions. These last runs were carried out under the same conditions as previously described [10]. In this study, 2-cyclohexenone formation was also analyzed. The main product (ONE) and impurity profiles obtained (PhOH and CXENONE) are also plotted as symbols in Fig. 2.

As can be observed in Fig. 2 cyclohexanol dehydrogenation (runs 5 and 6) produced high amounts of cyclohexanone (therefore, a high molar fraction of hydrogen was obtained). Low 2-cyclohexenone production was observed despite the high cyclohexanone concentration. This would confirm the importance of the reverse reaction r_3 : 2-cyclohexenone is prevented from being formed at higher amounts because of the high hydrogen concentration in the reaction media.

Phenol was the main impurity in runs 5 and 6, and it was proved to be produced not from cyclohexanol but mainly from cyclohexanone [10]. On the other hand, results from runs 2 and 4, showed that phenol was also obtained from 2-cyclohexenone

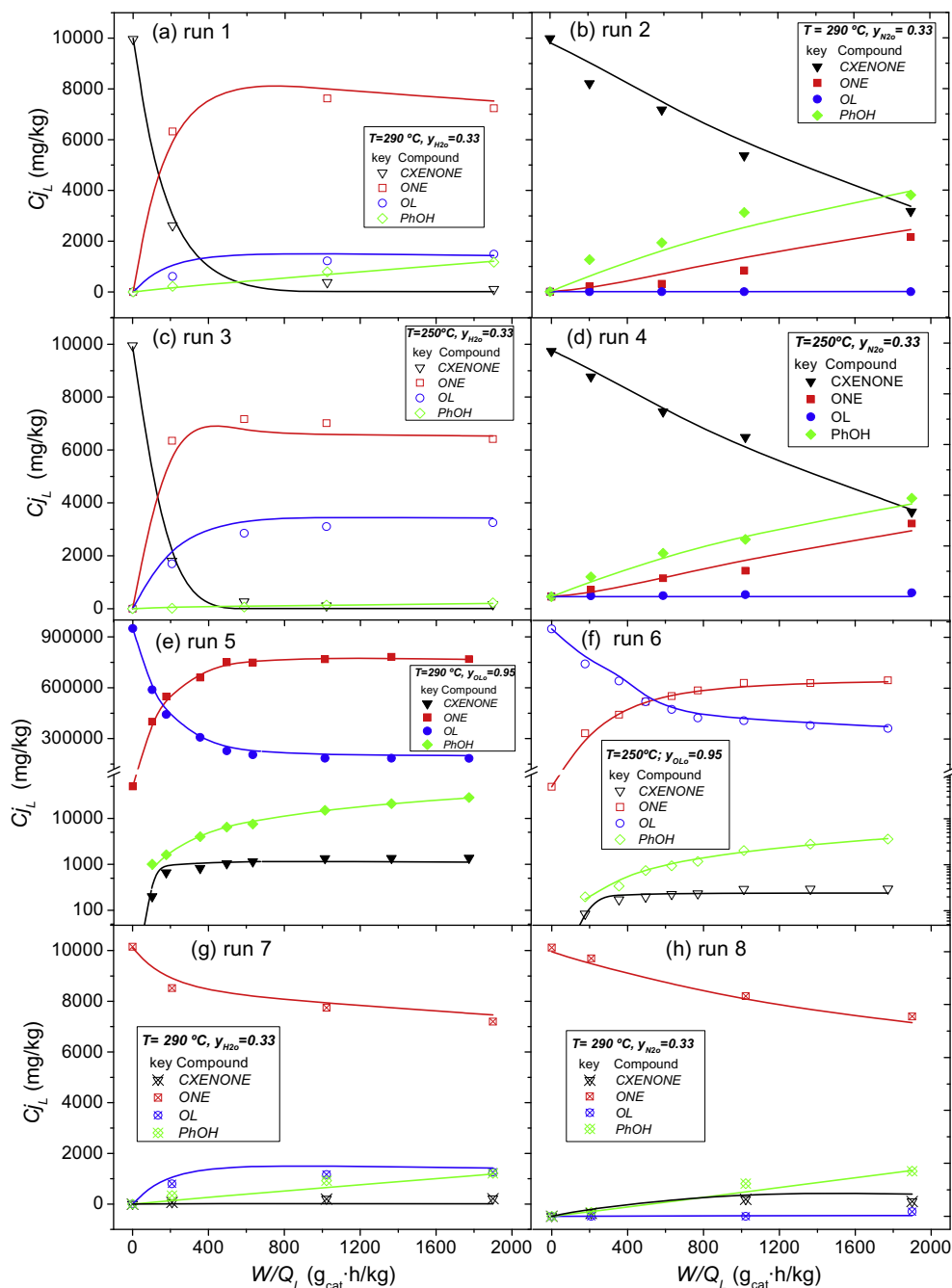


Fig. 2. CXENONE, ONE, OL and PhOH concentration in the condensed liquid phase vs W/Q_L obtained in runs 1–8 (table 1). Symbols depict the experimental data. Lines depict the simulated values predicted by scheme in Table 2 and Fig. 6 with kinetic parameters listed in Table 5 (case A).

dehydrogenation (r_4). Therefore it should be clarified whether phenol is obtained directly from cyclohexanone (r_2), or in a serial step from 2-cyclohexenone reactions (r_3 and r_4) or via both pathways.

Additional runs were carried out by feeding 1% cyclohexanone in dodecane at 290 °C in nitrogen flow (run 7) or hydrogen flow (run 8). Experimental values obtained are also shown in Fig. 2 as symbols. As expected, PhOH and CXENONE were the main products under nitrogen atmosphere while OL was the main compound obtained under hydrogen atmosphere. Under hydrogen conditions CXENONE production was almost negligible (due to the reversibility of r_3 reaction). However, PhOH was also obtained in a significant amount, indicating that both reactions r_2 and r_4 can take place simultaneously. Contribution of both reactions r_2 and r_4 to phenol production will be further quantified.

To assess the reversibility of the reaction of phenol to cyclohexanone (r_2) and to 2-cyclohexenone (r_4), an additional experiment (run 9) was carried out at 290 °C by feeding to the reactor 1% by wt. of phenol in dodecane under hydrogen flow. As shown in Fig. 3, negligible PhOH conversion was obtained and only small amounts of ONE and CXENONE were found. Therefore, reactions r_2 and r_4 are considered irreversible under the experimental conditions tested. 2-cyclohexenol was not obtained in runs 1–9.

Because 2-cyclohexenol could also produce 2-cyclohexenone, and this alcohol is usually found as impurity in commercial cyclohexanone, a 1% by wt. 2-Cyclohexenol in dodecane solution was fed at 290 and 250 °C under hydrogen flow (runs 10 and 12) or nitrogen flow (runs 11 and 13). The distribution products from 2-cyclo-

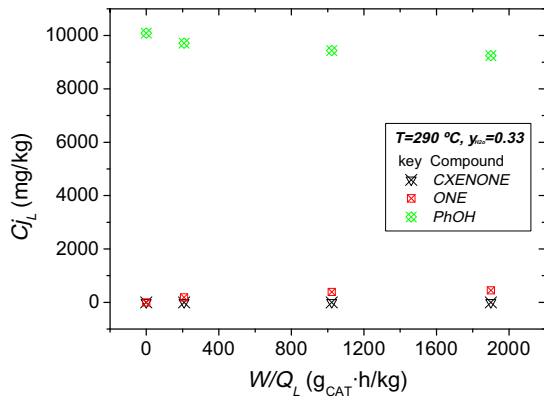


Fig. 3. Experimental PhOH concentration in the condensed liquid phase vs W/Q_L obtained in run 7 (Table 1).

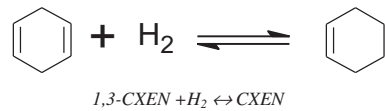
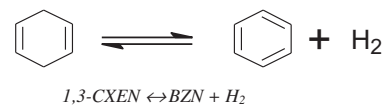
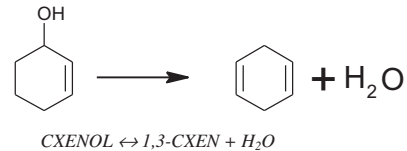
hexenol reactions were analyzed. Results, as symbols, are found in Figs. 4 and 5.

Fig. 4 shows that the main reaction product under nitrogen atmosphere (runs 11 and 13) was CXENONE, confirming that reaction r_5 takes place. PhOH and ONE were also found. From results found in runs 2 and 4 (Fig. 2), these compounds could be obtained by the corresponding CXENONE reactions (r_3 and r_4).

On the other hand, in runs 10 and 12 carried out under hydrogen atmosphere, lower CXENONE and higher ONE concentrations were observed. This could be explained by the fact that while CXENONE is produced by CXENOL dehydrogenation (r_5) the reverse reaction r_3 takes place to a significant extent under hydrogen flow. The smaller amount of CXENONE produced under hydrogen atmosphere also explains the lower amount of PhOH obtained in runs 10 and 12 (reaction r_4 takes place to a small extent). On the contrary,

the higher amount of ONE obtained in runs 10 and 12 and the high hydrogen partial pressure explain the appearance of OL.

In addition to ONE, OL, PhOH and CXENONE produced in the CXENOL dehydrogenation, amounts of dehydration impurities were also obtained in runs 10 to 13. Amounts of 1,3-cyclodioxene (1,3-CXEN), benzene (BZN) and cyclohexene (CXEN) were identified and quantified, as can be seen in Fig. 5. A proposal to explain the formation of these compounds is the following pathway:



The sum of these dehydration impurities have been lumped together labeled as B (also shown in Fig. 4) and the following reaction is proposed for this lumped species:

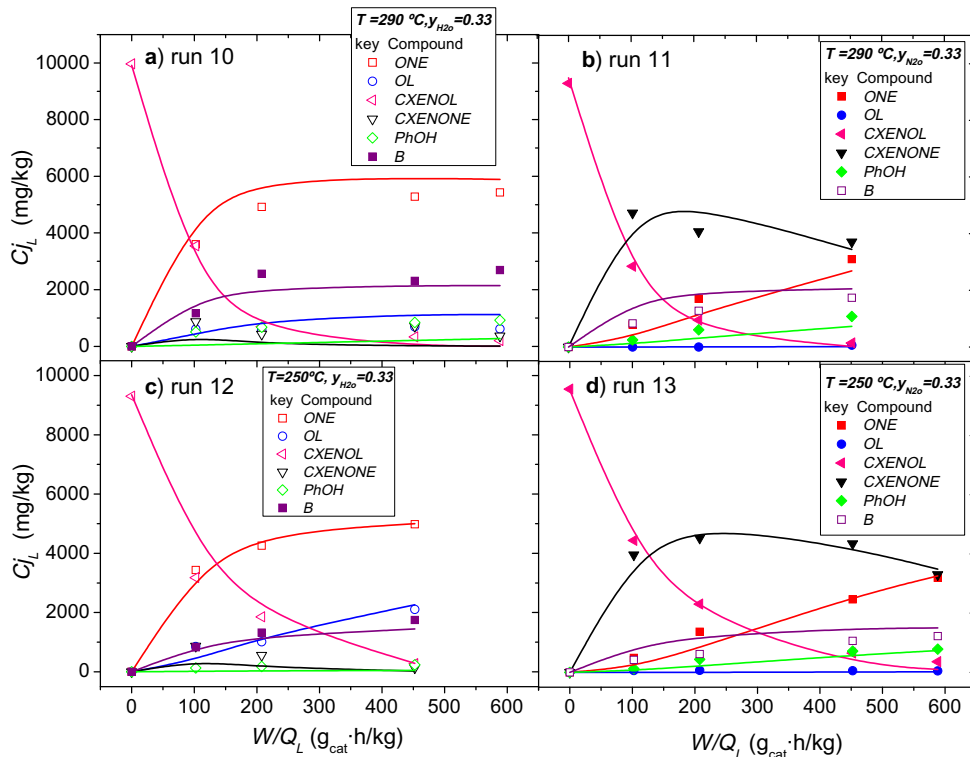


Fig. 4. CXENOL, CXENONE, ONE, OL, PhOH and B concentration in the liquid phase vs W/Q_L for runs feeding CXENOL (10–13 in Table 1). Symbols depict the experimental data. Lines depict the simulated values predicted by scheme in Table 2 and Fig. 6 with kinetic parameters listed in Table 5 (Case A).

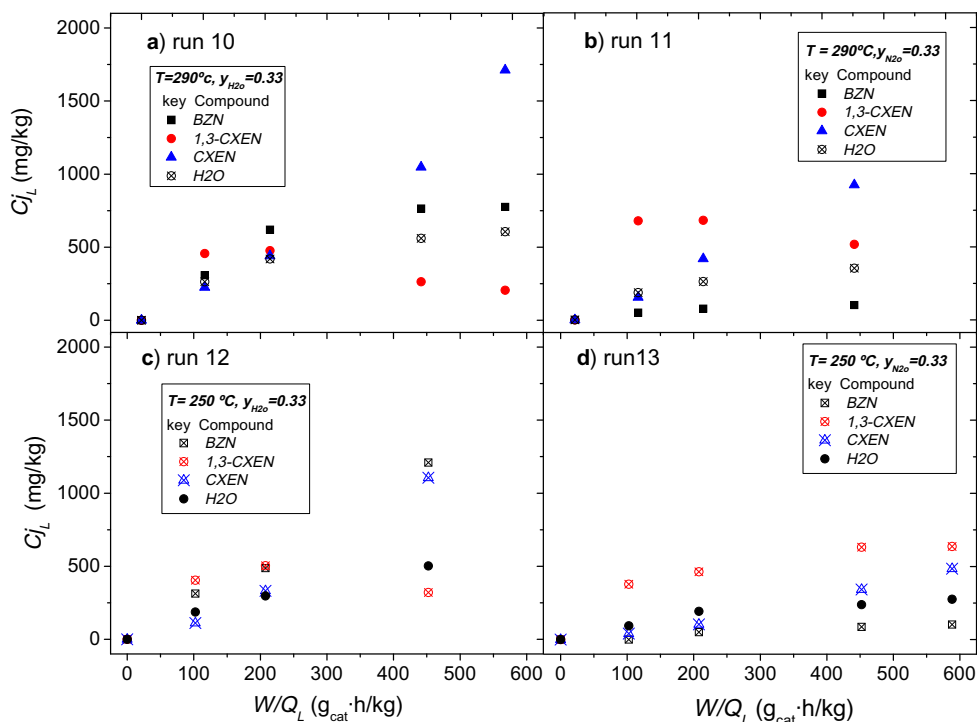


Fig. 5. Experimental dehydration impurities profile (BZN, 1,3-CXEN, CXEN and H₂O) in the condensed liquid phase vs W/Q_L for runs feeding CXENOL (10–13 in Table 1).



Taking into account the results shown in Figs. 2–5 for the runs in Table 1, a complete reaction scheme for cyclohexanol dehydrogenation is proposed in Table 2 and Fig. 6.

3.2. Kinetic model discrimination

According to the reactions listed in Table 2 the corresponding relationships between production rates and reaction rates are given in Table 3. The kinetic equations proposed are shown in Table 4. The kinetic equation for reaction rate r_1 was previously discriminated [10] and is given in equation (1). The denominator term D appearing in the kinetic equations in Table 4 corresponds to an adsorption term. Assuming that dodecane does not significantly adsorb in the media, the adsorption term was negligible except for runs 5 and 6. For this reason, the adsorption term found for reaction r_1 was included for all runs, while impurities were always found or fed at low amounts.

As previously discussed, reaction r_3 should have a lower equilibrium constant, therefore the reverse reaction must be considered. By contrast, according to results for run 9 (Fig. 3), reactions r_2 and r_4 can be considered irreversible under the operating conditions tested. Furthermore, reaction r_5 and r_6 seems to be irreversible as CXENOL almost totally disappeared at high W/Q_L values (Fig. 5).

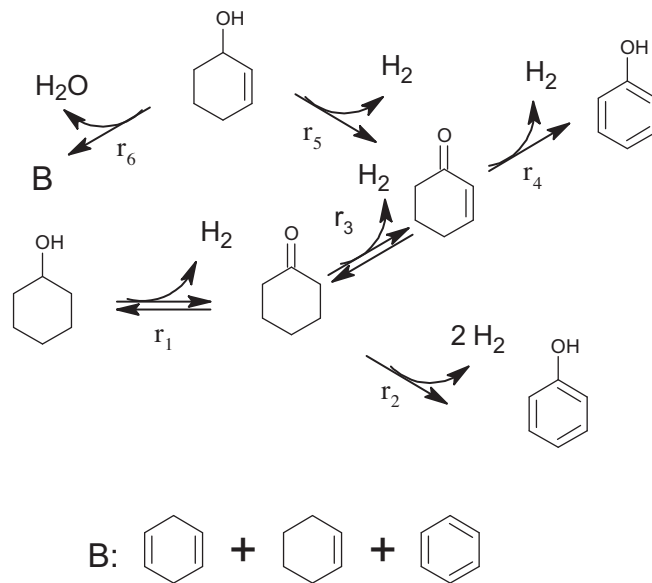
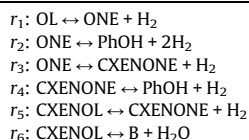


Fig. 6. Reaction Scheme proposed for cyclohexanol and 2-cyclohexenol dehydrogenation.

Table 2
Reaction Scheme proposed for cyclohexanol and 2-cyclohexenol dehydrogenation.



B = 1,3-CXEN + BZN + CXEN.

To estimate the kinetic parameters in Table 4 the mass balance of each impurity j in the fixed bed reactor (FBR) was used:

$$dF_j = R_j \cdot dW \quad (4)$$

where R_j and F_j are the production rate ($\text{mmol gcat}^{-1} \text{h}^{-1}$) and the molar flow rate of compound j (mmol h^{-1}), respectively, and W is the catalyst weight (g) in the reactor. The molar flow rate of compound j can be also be expressed as the product of its molar concentration under the reactor conditions, C_j (mg kg^{-1})/ M_j (mg mmol^{-1}),

Table 3

Relationship between production rates and reaction rates according to reaction scheme in Table 2 and Fig. 6.

$$\begin{aligned} R_{OL} &= -r_1 \\ R_{ONE} &= r_1 - r_2 - r_3 \\ R_{H_2} &= r_1 + 2r_2 + r_3 + r_4 + r_5 \\ R_{CXENONE} &= r_3 + r_5 - r_4 \\ R_{PhOH} &= r_2 + r_4 \\ R_{CXENOL} &= -r_5 - r_6 \\ R_B &= R_{H_2O} = r_6 \end{aligned}$$

B = 1,3-CXEN + BZN + CXEN.

Table 4

Kinetic equations proposed for the reaction rates in Table 3.

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{K_1 \left(y_{OL} - \frac{y_{ONE} y_{H_2}}{K_{p1}} \right) P_T}{D} \\ r_2 &= \frac{K_2 y_{ONE} \cdot P_T}{D} \\ r_3 &= \frac{K_3 \left(y_{ONE} - \frac{y_{CXENONE} y_{H_2}}{K_{p3}} \right) P_T}{D} \\ r_4 &= \frac{K_4 y_{CXENONE} \cdot P_T}{D} \\ r_5 &= \frac{K_5 y_{CXENONE} \cdot P_T}{D} \\ r_6 &= \frac{K_6 y_{CXENONE} \cdot P_T}{D} \end{aligned}$$

and the total mass flow rate, the sum of liquid and gas flow rates fed to the reactor, Q_w ($\text{kg}_w \text{h}^{-1}$):

$$F_j = \left(\frac{C_j}{M_j} \right) \cdot Q_w \quad (\text{mmol/h}) \quad (5)$$

being M_j the molecular weight of the j compound. Therefore, Eq. (5) can be written as:

$$d \left(\frac{C_j}{M_j} \right) = R_j \quad (\text{mmol/g}_{cat} \text{h}) \quad (6)$$

To take into account that a fraction of the total mass flow in the reactor is not condensed at the reactor outlet, a ratio p is defined as:

$$p = \frac{Q_L}{Q_w} \quad (\text{kg}_L/\text{kg}_w) \quad (7)$$

being Q_L the mass flow rate of the liquid phase condensed at the reactor outlet. As the only gaseous product formed under reaction conditions was hydrogen, it can be assumed that the liquid flow rate condensed at the reactor outlet and the liquid flow rate fed to the reactor were almost the same in values (kg/h). The concentration of compound j in the condensed liquid phase, C_{jL} (mg/kg), is calculated as:

$$C_{jL} = C_j/p \quad (\text{mg/kg}_L) \quad (8)$$

And the W/Q_L ratio is related to W/Q_w by:

$$\frac{W}{Q_L} = \frac{W}{Q_w} \frac{1}{p} \quad (\text{g}_{cat} \text{h}/\text{kg}_L) \quad (9)$$

The concentration of compound j vs. W/Q_w can be obtained by integrating Eq. (6):

$$C_j = C_{j0} + M_j \int_0^{W/Q_w} R_j d \left(\frac{W}{Q_w} \right) \quad (\text{mg/kg}_w) \quad (10)$$

Experimental values of reactant and product concentrations obtained in runs in Table 1, (shown in Figs. 2, 4 and 5) were fitted to their corresponding mass balances. To do this, experimental values

of CXENONE, PhOH, ONE, OL, CXENOL, B and water concentration in the liquid phase vs. W/Q_L were fitted to Eq. (10), taking into account Eqs. 7 and 8. Production rates were written as a function of reaction rates according to Table 3 with the kinetic equations proposed in Table 4. Molar fraction y of the j compound is calculated as:

$$y_j = \frac{(C_j/M_j)}{\sum C_j/M_j} \quad (11)$$

Hydrogen concentration was obtained by stoichiometry, taking into account the reaction scheme in Table 2. The kinetic equation for reaction r_1 was as previously determined [10] and given in Eq. (1).

A non-linear regression Marquardt algorithm coupled with the Runge–Kutta method was used in the fitting procedure.

As previously indicated, PhOH can be formed either by reaction r_4 from CXENONE, or from both ONE (reaction r_2) and CXENONE (r_4). Case A considers reaction r_2 while Case B considers that reaction r_2 does not take place.

The experimental data of runs 1–8 and 10–13 in Table 1 were fitted under isothermal conditions: runs 1, 2, 5, 7, 8, 9, 10 and 11 at 290 °C and runs 3, 4, 6, 12 and 13 at 250 °C. Kinetic parameters and their statistical values for case A (reactions r_2 , r_3 and r_4 are considered) and for case B (reaction r_2 is not taken into account) are given in Table 5 at each temperature.

As can be observed in Table 5, the residual sum of squares obtained is much higher when reaction r_2 is not included in the model (case B), mainly at 290 °C because at this temperature phenol production is higher. Also higher standard deviations are obtained with case B.

Consequently, reaction r_2 should be taken into account and PhOH can be proposed to be formed from both pathways, directly from ONE and from CXENONE.

The values obtained for the equilibrium constant K_{p3} in Table 5 confirm that reaction r_3 is endothermic. Low values obtained also confirm the reversibility of reaction r_3 .

An increase in temperature had different effects on the kinetic constants of the reactions considered. The kinetic constant k_4 slightly increased with temperature, while k_3 and k_2 increased markedly with temperature.

Predicted values for runs 1–8 and 10–13 using the reaction scheme in Table 3 with kinetic parameters in Table 5 are shown as lines in Figs. 2 and 4. As can be seen, a good agreement between experimental (as symbols) and predicted values was obtained in all cases.

In Fig. 7 the simulated amounts of PhOH from ONE (reaction r_2) and from CXENONE (reaction r_4) using kinetic parameters for case A in Table 5 are shown for the experimental conditions of runs 2 and 8. As can be observed, at high concentrations of cyclohexanone and high hydrogen molar fractions most of the phenol produced was obtained from reaction r_2 , directly from ONE under nitrogen atmosphere, and for smaller amounts of ONE (run 8) both reaction r_2 and r_4 contribute significantly to phenol production.

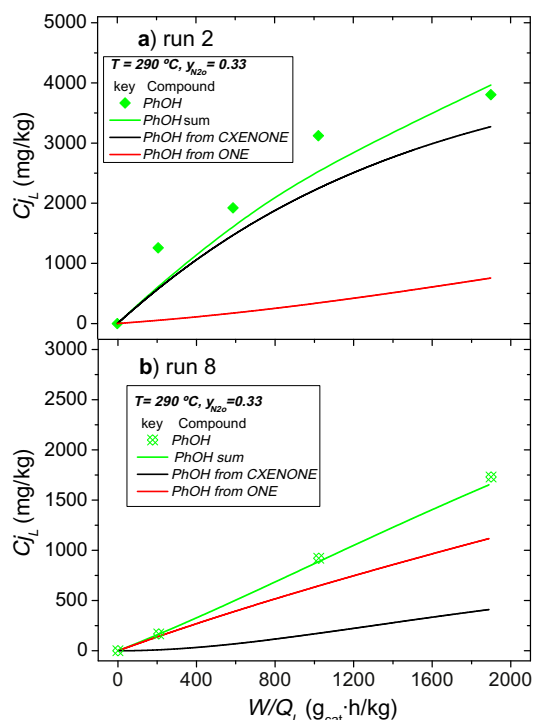
4. Conclusions

The main impurities obtained in the cyclohexanol (OL) dehydrogenation process are phenol (PhOH) and 2-cyclohexenone (CXENONE). In spite of the low amount found for CXENONE, the kinetic model for the OL dehydrogenation process should also include the formation and disappearance of this impurity, because of the dramatically negative effect of small amounts of CXENONE on caprolactam quality, after oximation and Beckmann rearrangement steps.

Table 5Kinetic parameters values estimated by fitting the experimental data obtained in runs 1 to 8 and 10 to 13 (Reaction Scheme in Table 2 and Fig. 6, case B does not consider r_2).

Parameters	250 °C				290 °C			
	Case A	σ^2	Case B	σ^2	Case A	σ^2	Case B	σ^2
k_2	0.114	0.011	–	–	0.714	0.0089	–	–
k_3	0.297	0.0228	0.297	0.0226	1.53	0.32	3.56	0.984
k_4	2.80	0.230	2.81	0.229	3.34	0.265	223	73.5
k_5	56.7	3.65	56.7	3.63	92.5	7.42	69.9	20.2
k_6	13.7	1.93	13.7	1.92	33.5	3.74	29.9	11.7
K_{p3}	1.47×10^{-4}	1.1×10^{-5}	1.47×10^{-4}	1.09×10^{-5}	6.28×10^{-4}	9.87×10^{-5}	1.62×10^{-3}	5.64×10^{-4}
SQR	2.89×10^7		2.88×10^7		3.02×10^7		4.65×10^8	

[k] = mmol/atm·gcat·h ; [Kp] = atm.

**Fig. 7.** Simulated PhOH profiles in the condensed liquid phase vs W/Q_L obtained from reaction r_2 and r_4 , using scheme in Table 2 and kinetic parameters in Table 5 (Case A) for runs 2 and 8 (Table 1). Symbols depict the experimental data.

CXENONE was found to be formed from cyclohexanone (ONE) in a reversible reaction with a low equilibrium constant value. Therefore, the presence of hydrogen in the reaction media markedly diminishes the amount of this impurity. PhOH was formed from both ONE and CXENONE. However, due to the low equilibrium constant of reaction from ONE to CXENONE (r_3), most of PhOH is directly produced from ONE under industrial dehydrogenation conditions (high amounts of ONE and hydrogen).

A temperature increase produces a remarkable rise in the kinetic constant for reactions r_2 (PhOH formation from ONE) and r_3 . Moreover, the equilibrium constant for reaction r_3 increases with temperature. By contrast, the kinetic constant for reaction r_4 (PhOH production from CXENONE) is slightly affected by temperature.

Besides, CXENONE was found to be formed quickly from 2-cyclohexenol (CXENOL) dehydrogenation, which is a common

impurity in OL. Products distribution from CXENOL was determined at two temperatures. The final kinetic model discriminated includes the reactions from both reactants, OL and CXENOL.

Acknowledgements

This work was funded by the Spanish Ministry of Science and Innovation under contract CTM 2006-00317 and PET 2008-0130. The authors express their gratitude to the UBE Corporation Europe S.A. for its support and to the Süd-Chemie AG for supplying the catalyst.

References

- [1] J. Ritz, H. Fuchs, H. Kieczka, W.C. Moran, Caprolactam, in: F.Th. Cambell, R. Pfefferkorn, J.R. Rounsaville (Eds.), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A5, Wiley-VCH inc, Weinheim, 1986, pp. 31–50.
- [2] R.A. Sheldon, R.A. Van Santen, Catalytic Oxidation: Principles and Applications, World Scientific Publishing, London, 1995. 196–198.
- [3] J. Kondelíková, I. Falgova, J. Kralicek, V. Kubanek, Study of the possibility of evaluating the quality of 6-caprolactam by polymerization tests, Chem. Vlakna. 27 (1977) 173–177.
- [4] L.G. Jodra, A. Romero, F. García-Ochoa, J. Aracil, Impurity content and quality definition of commercial ϵ -caprolactam, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20 (1981) 562–566.
- [5] H.A. Wittcof, B.G. Reuben, Industrial Organic Chemical, John Wiley & Sons inc., New York, 1996. pp. 253–264.
- [6] N.V. Nikiforova, K.A. Zhavnerko, Dehydrogenation of cyclohexanol with copper on various carriers, Petrol. Chem. URSS 14 (1974) 25–31.
- [7] G. Gut, R. Jaeger, Kinetics of the catalytic dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone on a zinc oxide catalyst in a gradientless reactor, Chem. Engng. Sci. 37 (1982) 319–326.
- [8] A. Romero, A. Santos, D. Escrig, E. Simón, Comparative dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone with commercial copper catalysts: Catalytic activity and impurities formed, Appl. Catal. A Gen. 392 (2011) 19–27.
- [9] V.Z. Fridman, A.A. Davydov, Dehydrogenation of cyclohexanol on copper-containing catalysts: I. The influence of the oxidation state of copper on the activity of copper sites, J. Catal. 195 (2000) 20–30.
- [10] A. Romero, A. Santos, G. Ruiz, E. Simón, Phenol production kinetic model in the cyclohexanol dehydrogenation process, Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 8498–8504.
- [11] V. Siva Kumar, S. Sreevardhan Reddy, A.H. Padmasri, B. David Raju, I. Ajitkumar Reddy, K.S. Rama Rao, Role of CO/CO₂ co-feeding in the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone over Cu–ZnO based catalysts, Catal. Commun. 8 (2007) 899–905.
- [12] S. Kamiguchi, S. Nishida, M. Kodomari, T. Chihara, Catalytic hydrodehydrogenation of cyclohexanone, hydrogenation of 2-cyclohexen-1-one, and dehydrogenation of cyclohexene over a Mo chloride cluster with an octahedral metal framework, J. Cluster Sci. 16 (2005) 77–91.
- [13] L. Fodor, Method for reducing cyclohexenone content of a cyclohexenone-containing organic mixture, U.S. Patent 7199,271, 2007.
- [14] A. Romero, A. Santos, P. Yustos, S. Rodríguez, Kinetic study of the oxidation of ϵ -caprolactam impurities with permanganate for PZ estimation, J. Ind. Eng. Chem. 11 (2005) 1–7.
- [15] A.K. Murthy, D.Y. Hsieh, Cyclohexanone distillation process, US Patent 4306,944, 1981.
- [16] K.H. Mueller, O. Goerhe, Process for the purification of cyclohexanone, U.S. Patent 3251,753, 1966.

ARTÍCULO 5

Coke formation in copper catalyst during cyclohexanol dehydrogenation: kinetic deactivation model and catalyst characterization

Ernesto Simón, Juana Maria Rosas, Aurora Santos, Arturo Romero.

Chemical Engineering Journal 214 (2013) 119–128.

Factor de impacto: 3.461 (según JCR Edition Science, 2011)



Coke formation in copper catalyst during cyclohexanol dehydrogenation: Kinetic deactivation model and catalyst characterization

Ernesto Simón*, Juana Maria Rosas, Aurora Santos, Arturo Romero

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spain

HIGHLIGHTS

- ▶ Copper–Zinc catalyst in cyclohexanol dehydrogenation is partially deactivated by coke.
- ▶ Catalyst reaches a residual activity that depends on gas mixture composition.
- ▶ Soft coke mainly composed of non-substituted cycling aromatics.
- ▶ Coke formation rate was higher if cyclohexanone rises and/or hydrogen decreases.
- ▶ Kinetic model of cyclohexanol deactivation considers the composition effect.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 July 2012

Received in revised form 24 October 2012

Accepted 25 October 2012

Available online 2 November 2012

Keywords:

Kinetic
Dehydrogenation
Cyclohexanol
Cyclohexanone
Coke
Catalyst
Deactivation

ABSTRACT

A deactivation study of a commercial copper zinc oxide catalyst (T-2130, Süd-Chemie) used in dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone in the gas phase has been carried out. The experiments were performed in a continuous fixed bed reactor (tubular stainless steel, inner diameter 0.85 cm, length 25 cm), at 290 °C and atmospheric pressure, at different times on stream (0–200 h) and space times ($W/F_{O_{Lo}}$ ratios from 10.5 to 37.4 g_{cat} h/mol). Pseudo steady state cyclohexanol conversions in the range of 16–48% were reached. A constant residual coke of about 7 wt.% of the total weight of catalyst was found at higher space time. The effect of gas composition (cyclohexanol, cyclohexanone and hydrogen) in the feed on both cyclohexanol conversion decay and coke formation was studied. The coke content increased as the cyclohexanone content in the reaction media did, meanwhile coke content was lower when hydrogen concentration was increased. A residual activity of about 30% respect to initial activity was achieved at high times on stream. This value depends on the gas mixture, being lower when cyclohexanone concentration increases or hydrogen concentration decreases.

Several deactivation rate equations were tested as a function of the feed composition and the residual activity. The corresponding kinetic parameters were estimated. The cyclohexanol conversion was predicted by coupling the reaction rate of the fresh catalyst with the deactivation rate here obtained. The results confirm the great influence of cyclohexanone on both catalyst deactivation and residual activity. In contrast, hydrogen prevents the coke formation.

Solid-state ¹³C CP-MAS NMR spectroscopy, thermogravimetric analysis and X-ray photoelectron spectroscopy were performed to analyze the nature of coke deposited on catalyst surface. The results indicate that the nature of coke depends on the feed composition and time on stream.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Cyclohexanone is an important intermediate of the chemical industry for the caprolactam and adipic acid manufacture, which is used in producing polyamide fiber in nylon textiles [1,2]. Cyclohexanone is also an important intermediate in the synthesis of pharmaceuticals and fine chemicals. Cyclohexanone is mainly

produced by cyclohexane oxidation and further catalytic dehydrogenation of cyclohexanol. From an industrial point of view, the heterogeneous catalytic gas-phase dehydrogenation, at atmospheric pressure, is severely restricted by highly endothermic reaction ($\Delta H_r = 15$ kcal/mol) and thermodynamic equilibrium.

Two different conditions for the catalytic dehydrogenation of cyclohexanol can be considered depending on the reaction temperature used: at low temperature, from 200 to 300 °C, where copper-based catalysts are employed; and at high temperature, from 350 to 450 °C, where zinc calcium oxide catalysts are used.

* Corresponding author. Tel.: +34 91394106.

E-mail addresses: esimonc@quim.ucm.es (E. Simón), jmrosas@quim.ucm.es (J.M. Rosas), aurasan@quim.ucm.es (A. Santos), aromeros@quim.ucm.es (A. Romero).

Nomenclature

a	activity	P_{ONE}	cyclohexanone partial pressure (atm)
a_r	residual activity	Q_L	liquid mass flow rate fed to the reactor (kg/h)
a_{rd}	constant value of residual activity	Q_G	gas mass flow rate fed to the reactor (kg/h)
b	deactivation parameter ($g_{cat}/g C$)	r_i	reaction rate for the cyclohexanol dehydrogenation ($mmol/g_{cat} h$)
C_c	coke concentration ($g C/g_{cat}$)	r_o	initial reaction rate for the cyclohexanol dehydrogenation ($mmol/g_{cat} h$)
C_{OLO}	initial cyclohexanol concentration (mmol/kg)	r_d	deactivation rate for the cyclohexanol dehydrogenation ($mmol/g_{cat} h$)
F_{OLO}	initial cyclohexanol molar flow rate (mmol/h)	SQR	residual sum of square, $\sum (X_{OL_{experimental}} - X_{OL_{predicted}})^2$
ΔH_r	reaction enthalpy (kcal/mol)	t	time (h)
k_{dOL}	cyclohexanol deactivation rate constant for the cyclohexanol dehydrogenation ($mmol/g_{cat} h atm$)	t_{os}	time on stream (h)
k_{dONE}	cyclohexanone deactivation rate constant for the cyclohexanol dehydrogenation ($mmol/g_{cat} h atm$)	T	absolute temperature (K)
k_{dH_2}	hydrogen adsorption constant for deactivation rate (atm^{-1})	W	catalyst weight in the reactor (g)
k_{rd}	adsorption constant for residual activity (atm^{-1})	W/F_{OLO}	catalyst weight to cyclohexanol molar flow rate ratio ($g_{cat} h/mol$)
$NSQR$	normalized residual sum of square, $\sum \left(\frac{X_{OL_{experimental}} - X_{OL_{predicted}}}{X_{OL_{experimental}}} \right)^2$	W/Q_L	catalyst weight to liquid flow rate ratio ($g_{cat} h/kg$)
OL	cyclohexanol	X_{OL}	cyclohexanol conversion
ONE	cyclohexanone	y_{jo}	initial molar fraction of the j compound
P_{H_2}	hydrogen partial pressure (atm)	Greek letters	
P_{OL}	cyclohexanol partial pressure (atm)	σ_{st}	standard deviation, $\sqrt{\frac{\sum (X_{OL_{experimental}} - X_{OL_{predicted}})^2}{n}}$

Common catalyst types are based on copper chromite or copper zinc oxide formulations that contain stabilisers and promoters such as alkaline earth oxides and alumina [3]. Copper based catalysts are susceptible to thermal sintering. Therefore, copper based catalysts have to be operated at relative low-temperatures, usually no higher than 300 °C [4,5]. Furthermore, the role of zinc oxide is to maintain an adequate copper surface area in the catalyst and to prevent sintering of copper particles [6,7].

Catalytic dehydrogenation of cyclohexanol was previously studied over copper chromite and copper zinc oxide catalysts [8,9]. The causes of catalyst deactivation for both copper chromite and copper zinc oxide catalysts were previously examined [10]. It was found that the activity loss could be associated to the coke deposition over the copper active sites and the increase of the copper metallic crystallite size under operating conditions.

A number of methods have been developed for modeling of catalyst deactivation. A description of their characteristics and restrictions can be found elsewhere [11–15]. Catalyst deactivation by coking is a very complex process where mechanism and kinetic are not still completely explained. Much of the prior work on modeling of catalyst deactivation is based on empirical correlations in which the catalyst activity is described only as a function of time [16–19]. Otherwise, there are previous works which have developed deactivation kinetic models that take into account the concentration of the coke precursors and other compounds (such as water) that notably affect the deactivation rate by coke deposition [20–24]. To our best knowledge, no works have been published in relation to deactivation kinetic models in cyclohexanol dehydrogenation process.

The aim of the work is to develop a kinetic model for cyclohexanol dehydrogenation to cyclohexanone that takes into account deactivation, describing time on stream and space–time dependent. The influence of cyclohexanone and hydrogen (reaction products) in the feed will be considered and included in the model. The effects of the coke deposition on the catalytic activity will be studied. Finally, formed coke will be analyzed by several characterization techniques (XPS, TGA and NMR).

2. Experimental

2.1. Chemicals and catalyst

Cyclohexanol (Sigma–Aldrich, catalog No. 105899), cyclohexanone (Fluka, catalog No. 29135), hydrogen (Praxair) and undecane (Aldrich, catalog No. U407), were used as reactants and standards.

A commercial copper zinc oxide catalyst from Süd-Chemie (catalog No. T-2130, tablets 3 × 3 mm, catalytic phase 26 wt.% Cu) selected in previous reports [8,10] was used. A detailed characterization of the catalyst was reported in those studies.

2.2. Catalytic activity runs

Catalytic dehydrogenation of cyclohexanol in the gas phase was conducted at atmospheric pressure in a continuous up flow fixed-bed reactor consisting of a stainless steel tube with an internal diameter of 0.85 cm and a length of 25 cm. For each run, the beds were filled with 10 g of fresh catalyst and 16 g of nonporous glass spheres, inert glass wool, and stainless steel wire mesh. As pretreatment, the catalyst was reduced with nitrogen/hydrogen (95:5%) gas mixture at 180 °C for 18 h. A detailed scheme of the experimental setup was given in our previous report [9].

Before the run was started, the catalyst was stabilized with nitrogen at the reaction temperature. The reactor was located in an oven with a PID temperature controller (± 1 K). The operating temperature was 290 °C. Once the reaction had been completed, the catalyst was cooled in a flow of nitrogen.

To study the influence of feed composition on catalyst deactivation, runs were carried out by feeding different concentrations of cyclohexanol, hydrogen and cyclohexanone. Experimental conditions are summarized in Table 1. When pure cyclohexanol was used as a reactant, the cyclohexanol solidification in the feed lines (melting point at 21 °C) was prevented by adding 5% by weight of cyclohexanone (melting point at –47 °C) in the feed.

A high-precision pump (Agilent 1200 series isocratic pump) provided a constant liquid flow rate. Ratios of catalyst weight to

Table 1Experimental conditions of the runs. $P_T = 1$ atm. $T = 290$ °C. $W = 10$ g_{cat}.

Runs	y_{OLo}	y_{ONEo}	y_{H_2o}	Q_L (kg/h)	Q_G (kg/h)	W/Q_L (g _{cat} h/kg)	W/F_{OLo} (g _{cat} h/mol)	$X_{OL} t = 0$	X_{OL} [9]	tos (h)
1	0.95	0.05	0	0.1	0	100	10.5	0.383	0.376	0–200
2	0.95	0.05	0	0.0565	0	177	18.6	0.525	0.520	0–200
3	0.95	0.05	0	0.0282	0	355	37.4	0.686	0.687	0–200
4	0.51	0.03	0.46	0.0565	0.0010	177	18.6	0.423	0.422	0–150
5	0.75	0.25	0	0.0565	0	177	23.6	0.510	0.509	0–90
6	0.50	0.50	0	0.0565	0	177	35.4	0.490	0.489	0–70
7	0	1	0	0.0565	0	177	–	–	–	0–20

liquid flow rate, W/Q_L , were in the range of 100–355 g_{cat} h kg⁻¹. Corresponding space times, W/F_{OLo} , are also given in Table 1.

The vapor phase effluent from the reactor was cooled to 20 °C, and liquid and gas phases were separated and collected. The liquid phase was analyzed by GC-FID chromatography. The pressure drop in the fixed bed was negligible except to higher cyclohexanone runs where pressure build up was observed.

After reaction, no breakage of catalyst was observed. Lower amounts of catalyst weight were extracted from bed at different tos to be analyzed. These extractions had negligible effect on catalyst activity.

2.3. Catalytic characterization

BET surface area (S_{BET}) and pore volume (V_p) of the catalysts were determined by using the N₂ adsorption–desorption technique at –196 °C performed by a Beckman Coulter SA3100 analyzer. Before each measurement, the sample was outgassed at 290 °C for 120 min. The total carbon was determined by catalytically aided combustion oxidation at 900 °C, with a Co₃O₄ catalyst, by using 500 mL min⁻¹ of O₂ (99.9 vol.%) as carrier gas, performed by a Shimadzu solid sample combustion unit SSM-5000A. XRD patterns were recorded on a Philips X'Pert diffractometer, by using monochromated Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418$ Å), operating at 45 kV and 40 mA. The measurements were recorded in steps of 0.04° with a count time of 1 s in the 2 θ range of 5–90°. The surface chemistry of the samples was also analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses by using a 5700C model Physical Electronics spectrometer with Mg K α radiation (1253.6 eV). For the analysis of the XPS peaks, the C1s peak position was set at 284.5 eV and used as internal reference to locate the other peaks. Fitting of the XPS peaks was performed by the least-squares method by using Gaussian–Lorentzian peak shapes.

The solid state ¹³C NMR experiments were recorded on Bruker Avance-400-WB spectrometers at 100.62 MHz for ¹³C. Glycine was used as a reference for ¹³C chemical shifts. ¹³C CP/MAS NMR spectra were recorded with a spinning rate of 12 kHz, a pulse width of 2.5 μ s, a contact time of 5 μ s and a recycle delay of 5 s. ¹³C NMR experiments were conducted with proton decoupling.

Non-isothermal thermogravimetric analyses were carried out in a gravimetric thermobalance system, CI electronics. Experiments were carried out in inert atmosphere (N₂), and in air atmosphere, for a total flow rate of 150 cm³ (STP)/min, employing sample mass of approximately 10 mg. The sample temperature was increased from room temperature up to 900 °C at a heating rate of 10 °C/min.

2.4. Analytical methods

Cyclohexanol (OL) and cyclohexanone (ONE) concentrations were determined by GC/FID (HP 6890). A semicapillary HP-50 + column (15 m \times 0.53 mm ϕ i. \times 1 μ m) was used. Undecane was employed as internal standard for calibration. Standards used for quantitative analysis were calibrated from their commercial products.

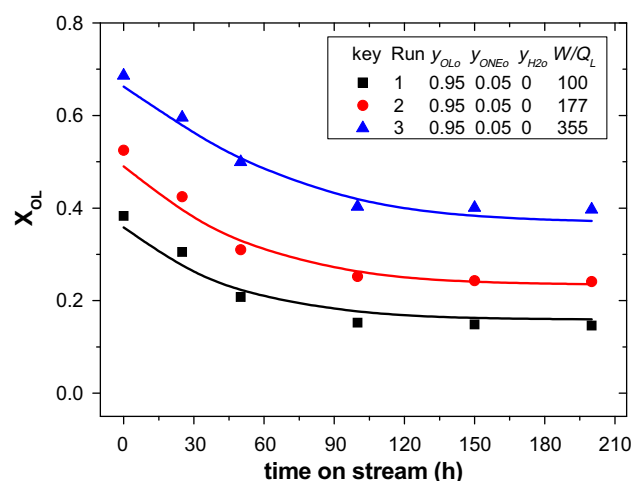


Fig. 1. Evolution of cyclohexanol conversion as function of time on stream for runs 1–3. $T = 290$ °C. Symbols: experimental values. Lines: predicted values by using Eqs. 6, 7, and 13, and parameters in Table 5.

3. Results and discussion

3.1. Cyclohexanol conversion decay

The experimental cyclohexanol conversion as function of time on stream, when cyclohexanol was fed (runs 1–3), at 290 °C and at different W/Q_L (100, 177 and 355 g_{cat} h/kg), are shown in Fig. 1.

A continuous cyclohexanol conversion decay was observed from very short times on stream (tos), which could be associated

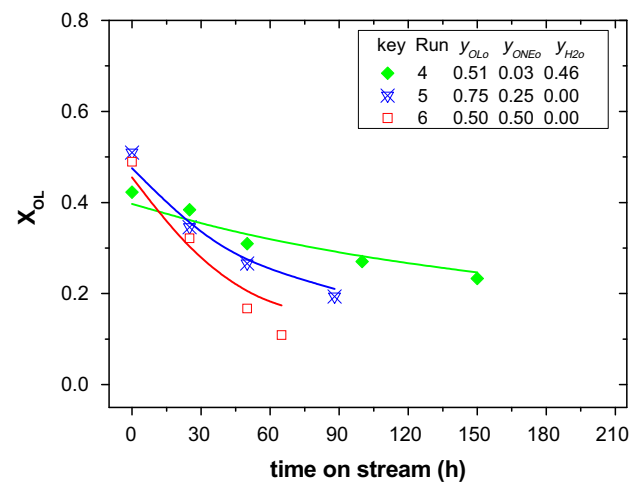


Fig. 2. Cyclohexanol conversion vs. time on stream for runs 4–6. $T = 290$ °C. $W/Q_L = 177$ g_{cat} h mol⁻¹. Symbols: experimental values. Lines: predicted values by using Eqs. 6, 7, and 13, and parameters in Table 5.

to a partial deactivation of the catalyst. At approximately t_{os} higher than 100 h, cyclohexanol conversion reaches a constant steady state value. The cyclohexanol conversion value increases when W/Q_L does, obtaining pseudo steady state conversions from 16% to 48% at W/Q_L of 100 to 355 $g_{cat} h/kg$, respectively. Values at zero time (shown in Table 1) were predicted by using the kinetic model found elsewhere [9]. As can be seen, a good agreement is obtained between experimental and predicted values for the cyclohexanol conversion with the fresh catalyst.

Fig. 2 shows the influence of different feed compositions (runs 4–6) on cyclohexanol conversion. A sharp decay on the cyclohexanol conversion can be noticed when cyclohexanone concentration in the feed increases (runs 5 and 6). On the contrary, the decay of cyclohexanol conversion takes place more slowly, when hydrogen is fed to the reactor ($y_{H_2o} \approx 0.5$, run 4).

3.2. Coke formation

Total carbon contents measured vs. time on stream, at different W/Q_L (when cyclohexanol with 5 wt.% cyclohexanone is fed to the reactor) are shown in Fig. 3. For the sake of simplicity, this carbon content corresponds to the total carbon measured after subtracting the initial carbon content of the catalyst (2.72 wt.% as synthetic graphite), thus meaning the coke formed during cyclohexanol dehydrogenation.

As can be seen in Fig. 3 the coke content rises when time on stream increases. However, the coking rate becomes very slow at higher t_{os} . After time on stream longer than 120–150 h, a constant residual coke of about 7 wt.% of the total weight of catalyst was observed. These coke tendencies are also in agreement with the noticed asymptotes for cyclohexanol conversion (shown in Fig. 1), suggesting that the decrease on the catalyst activity could be very influenced by the coke formation.

The influence of feed composition on coke formation has been also analyzed. Carbon content with t_{os} obtained for runs at different feeding composition are shown in Fig. 4. It was observed that as the content of cyclohexanone fed to the reactor rises, higher carbon content was obtained at the same t_{os} . This is in agreement with the sharp decay of cyclohexanol conversion noticed when the percentage of cyclohexanone fed to the reactor increases (Fig. 2). Moreover, no asymptotic values either for cyclohexanol conversion or carbon percentages could be found, if cyclohexanone fed was over 25%. A remarkable increase on the pressure in the reactor was found at t_{os} higher than 20 h in run 7 (pure

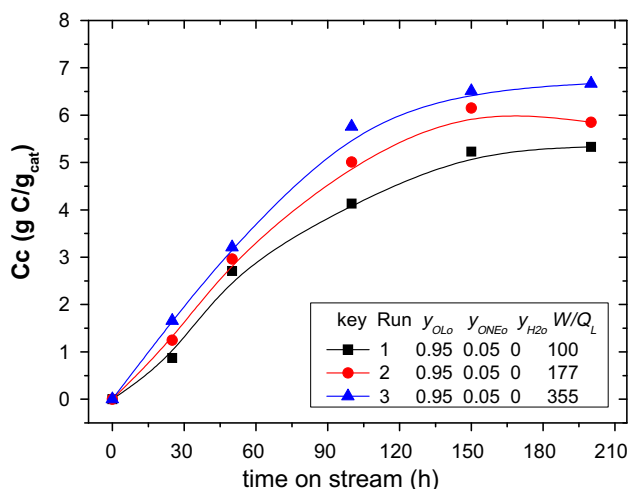


Fig. 3. Coke content as function of time on stream for runs 1–3. $T = 290$ °C.

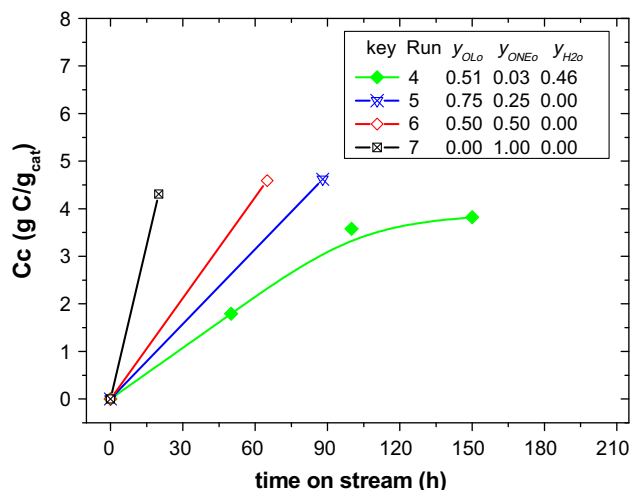


Fig. 4. Coke content measured as function of time on stream for runs 4–7. $T = 290$ °C. $W/Q_L = 177 g_{cat} h kg^{-1}$.

cyclohexanone is fed to the reactor) or about 70 and 90 h (in runs 5 and 6, respectively), as a consequence, the runs were stopped.

On the contrary, lower carbon content was found when hydrogen was fed to the reactor (run 4) at the same t_{os} , in runs 1–3 (Fig. 2). Asymptotic values of carbon content about 3.5% were obtained in the presence of hydrogen, being this result in agreement with the asymptotic cyclohexanol conversion value obtained in run 4 (Fig. 2). Therefore, it seems that if cyclohexanone partial pressure increases, the carbon production also rises, while the presence of hydrogen prevents the carbon formation reaching a lower residual coke content at high t_{os} , in comparison to runs 1–3 (Fig. 3).

Therefore hydrogen probably inhibits coke formation because it reduces the concentration of coke precursors.

3.3. Catalyst characterization

The characterization of fresh and used catalyst was performed by the combination of different analytical techniques including XRD and N_2 adsorption–desorption at -196 °C.

3.3.1. XRD

The XRD patterns of used catalysts are shown in Fig. 5. The XRD pattern of this catalyst shows the presence of metallic copper and ZnO phases. The XRD profile has not been quite affected by the cyclohexanol reaction at the different experimental conditions. However, the ratio between the intensities of the peaks associated to the copper crystallite and the intensities of the characteristic peak of carbonaceous species decreases during the reaction, indicating the formation of coke deposits. A more detailed explanation of the XRD patterns of the fresh catalysts was reported in a previous work [8]. Metallic copper crystallite size was estimated by Debye–Scherrer equation from the XRD patterns. These data are summarized in Table 2.

An increase of the metallic copper crystallite size was observed at the different experimental conditions, in agreement with our previous results [10]. In this previous work, the used catalyst was regenerated. Coke was fully burned off by treatment in air atmosphere. However, Cu crystallite size was not much influenced by the reduction process (a slightly decrease, lower than 20%, was observed). Then the regenerated catalyst was tested at the same conditions and exhibited initial activity and activity decline similar to the reduced (fresh) catalyst.

Therefore, the results suggested that catalyst deactivation can be associated to coke formation. Besides, as can be observed in

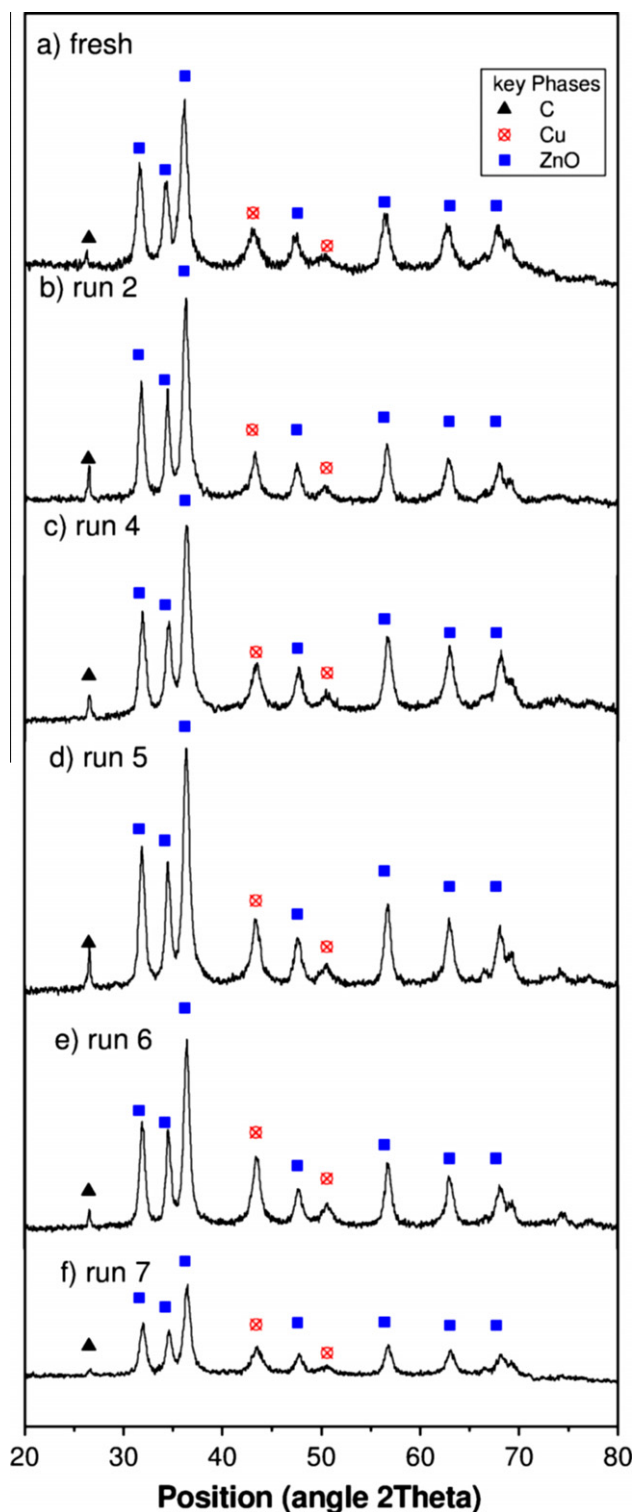


Fig. 5. XRD patterns of (a) fresh catalyst and used catalysts for (b) run 2, (c) run 4, (d) run 5, (e) run 6 and (f) run 7. $T = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$. $W/Q_L = 177\text{ g}_{\text{cat}}\text{ h kg}^{-1}$.

Table 2, Cu crystallite size increased during the first 20 h on stream but changed little thereafter up to 350 h.

3.3.2. N_2 adsorption–desorption at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$

The apparent surface area (S_{BET}) and the pore volume (V_p) of fresh and used catalyst are also summarized in Table 2. A slight increase of the apparent surface area was noticed in all the runs respect to the initial value (fresh catalyst), meanwhile the pore

Table 2

Physicochemical properties of the fresh and used catalysts. $T = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$. $W/Q_L = 177\text{ g}_{\text{cat}}\text{ h kg}^{-1}$.

Run	t_{os} (h)	Cu crystallite size (nm)	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)
Fresh	0	9	43	0.223
7	20	27.0	49	0.221
6	65	15.8	46	0.221
5	88	19.5	45	0.227
4	150	19.1	44	0.229
2	200	21.7	53	0.196

volume remains the same. The adsorption–desorption isotherms of fresh and used catalysts were very similar (not shown), and the results did not suggest any substantial modification of the catalyst porosity. These data suggest that coke is deposited on the catalyst surface creating new microporosity.

The presence of carbonaceous deposits over the used catalysts was analyzed by XPS, TGA and NMR techniques.

3.3.3. XPS

Table 3 shows the relative atomic surface concentration determined by XPS analysis of the catalyst at different experimental conditions. As can be seen, the carbon surface concentration increases in all the analyzed experimental conditions, decreasing, in the same way, the relative concentration of oxygen, copper and zinc. The Cu/Zn ratio of the fresh catalyst is approximately 0.3, this ratio remains approximately constant at the different experimental conditions, suggesting that coke deposition takes place homogeneously on catalyst surface.

Fig. 6 shows the XPS normalized spectra of C1s orbital for fresh and used catalyst at different experimental conditions. As can be observed, the C1s spectra exhibit an asymmetric peak centered at 284.5 eV which suggests the majority presence of C–C and/or C–H bonds. From C1s spectra, three compounds with different chemical displacement could also be identified: carbon linked to one O atom by a single bond (phenols and ethers: C–OH, C–O–C, C–O–R), to a double bond (carbonyl: C=O) and to two oxygen atoms (carboxyl: –COOH groups) at 286, 287 and 288.6 eV, respectively [25]. In this sense, the deconvolution of C1s spectra, shown in Fig. 6 for (a) run 2 and (b) run 7, suggests the minority presence of C–OH or C–O–C bonds and, in lower extent, carbonyl groups. However, a band associated to carboxyl groups can be disregarded.

3.3.4. TGA

TGA have been performed on used catalysts in order to provide data on the reactivity of coke deposits as well as evolution on the coke nature with increasing reaction time. Fig. 7 shows TG-DTG profiles of used catalysts after (a) run 2 and (b) run 7. In general, three distinct temperature regions can be distinguished in the thermograms. The first region takes place at temperature lower than $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, and it was essentially due to the removal of water and volatile materials. The second region ($200 \leq T < 370\text{ }^{\circ}\text{C}$) can be related to desorption of cokes, usually, the more mobile carbonaceous residues or physisorbed products or side-products. This

Table 3

Relative atomic surface concentration determined by XPS analysis of the fresh and used catalysts.

Run	t_{os} (h)	C (%)	O (%)	Zn (%)	Cu (%)
Fresh	0	38.72	36.72	18.77	5.8
2	200	51.16	28.97	15.52	4.35
4	150	48.6	31.86	15.1	4.44
6	65	51.52	31.1	12.79	4.59
7	20	45.88	32.26	17.04	4.82

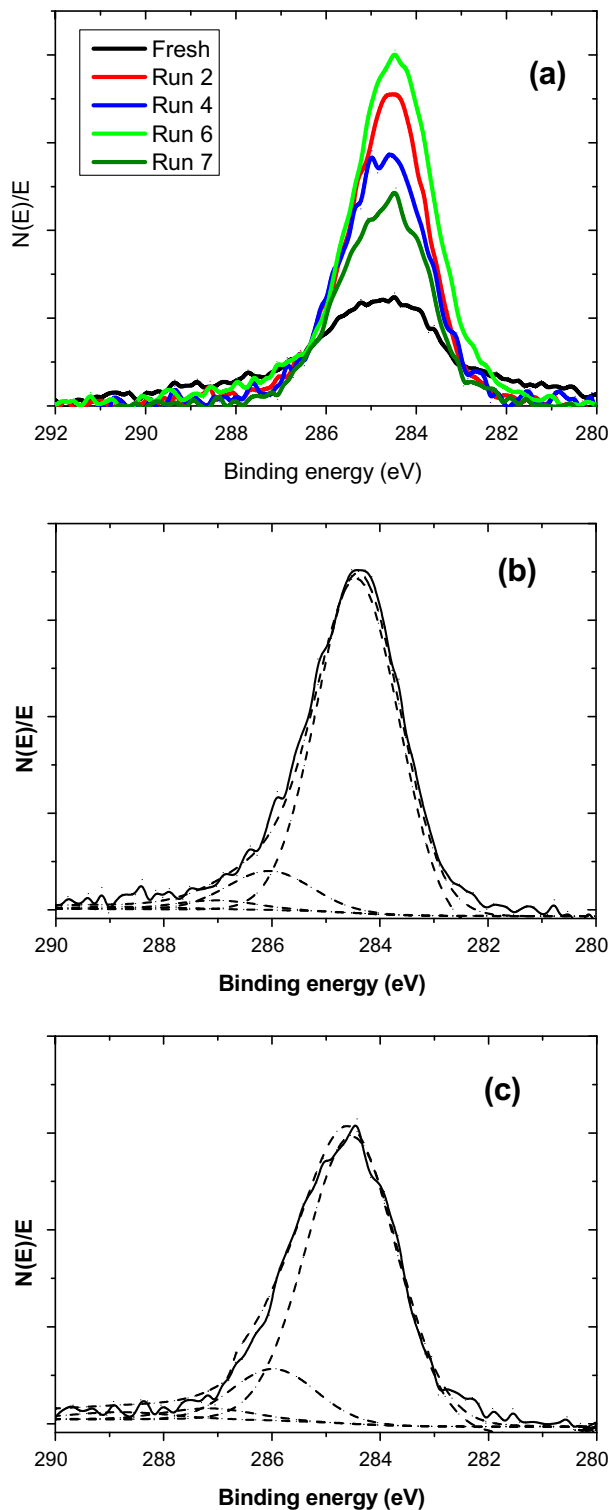


Fig. 6. (a) XPS normalized spectra of C1s orbital for fresh and used catalyst at different experimental conditions; (b) deconvolution of C1s spectrum for run 2 and (c) deconvolution of C1s spectrum for run 7.

coke is denominated soft coke, comprising mainly high-molecular-weight aliphatic oligomers. The third region ($370 \leq T < 570$ °C) makes reference to the more bulky carbonaceous compounds, termed as hard coke, comprising, for example, polynuclear aromatic compounds. From this temperature, the weight loss can be associated to the non volatile or laid coke burn off [26].

The results show that the weight loss, in both runs, mainly takes place at low temperature, suggesting the preferential formation of soft coke at these experimental conditions. A further mass decrease was noticed in run 2, approximately at 600 and 800 °C, that indicates an additional small presence of hard and non-volatile coke. This could be due to the higher *tos* used in run 2 (200 h). Furthermore, it is important to mention that the weight loss, between 200 and 400 °C, is slightly more pronounced, in case of lower hydrogen/cyclohexanone ratios and short *tos*, as it was used in run 7. These results seem to indicate that the nature of coke obtained in the catalyst employed in run 7 (low *tos*, high cyclohexanone concentration, no hydrogen in the media) was richer in other elements, such as oxygen and hydrogen.

3.3.5. NMR

Coke nature and structure was analyzed by ^{13}C NMR. The solid state ^{13}C CP/MAS NMR spectra for runs 2, 5 and 7 are shown in Fig. 8a. It is reported that carbon atoms with a sp^2 hybridized state have a chemical shift between 82 and 160 ppm, and those with a sp^3 hybridized state between 0 and 82 ppm. A strong resonance signal over a wide range of 110–150 ppm was observed at low inlet cyclohexanone concentrations, corresponding to the formation of carbon atoms with a sp^2 hybridized state, which can be associated to polynuclear aromatic and graphite like structures with a sp^2 hybridized state and negligible amounts of $-\text{CH}_3$ side chains with a sp^3 hybridized state. The maximum signal intensity is reached between 120 and 130 ppm, with the greatest intensity at 127.3 ppm, attributed to non-substituted cycling aromatics [26–28].

When pure cyclohexanone was only fed to the reactor (run 7), other broad and relevant resonance signal, with a chemical shift between 20 and 40 ppm, was also observed, which can be associated to aliphatic carbons. Specifically, the resonance lines species correspond to penultimate methyl groups (27.9 ppm) attached to the aromatic ring and methylene bridged carbons (triplet at 38 ppm). Furthermore, a resonance band with a small intensity at 151 ppm can be also observed, related to the presence of substituted aromatic carbons. Run 2 was carried out at higher hydrogen/cyclohexanone ratios and higher *tos*.

The influence of the presence of hydrogen has been analyzed in Fig. 8b, where the solid state ^{13}C CP/MAS NMR spectra for runs 2 and 4 are shown. As can be observed, the presence of hydrogen supposes the intensity reduction of the resonance signals with a chemical shift between 110 and 150 ppm. This intensity decrease is related to a lower formation of polynuclear aromatic and graphite like structures with sp^2 hybridized state, which is in agreement to lower coke content observed at these experimental conditions (Figs. 3 and 4).

3.4. Deactivation kinetic model

The analysis of deactivation process has been performed by obtaining the deactivation rate r_d as a function of activity and the composition as well as by the estimation of the corresponding kinetic parameters.

The time dependent activity is defined as follows:

$$a(t) = \frac{r_t}{r_o} \quad (1)$$

Activity gives a comparison of intrinsic rate obtained with the aged catalyst r_t in relation to the one found with fresh catalyst, r_o . It is important to highlight that both r_t and r_o reaction rates must be calculated at the same conditions of composition and temperature.

To determine r_o is necessary to know the reaction rate expression and its corresponding kinetic parameters. For the cyclohexanol dehydrogenation reaction, the following kinetic equation,

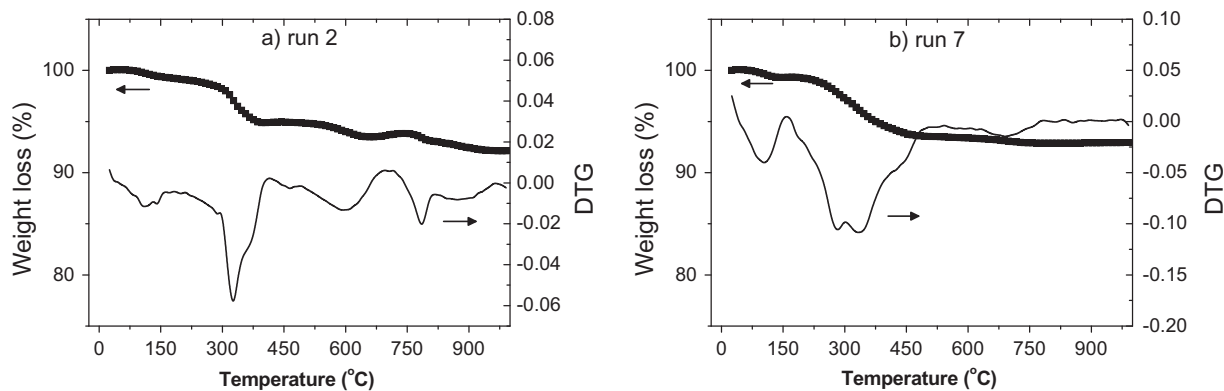


Fig. 7. TG-DTG profiles of used catalysts after (a) run 2 and (b) run 7.

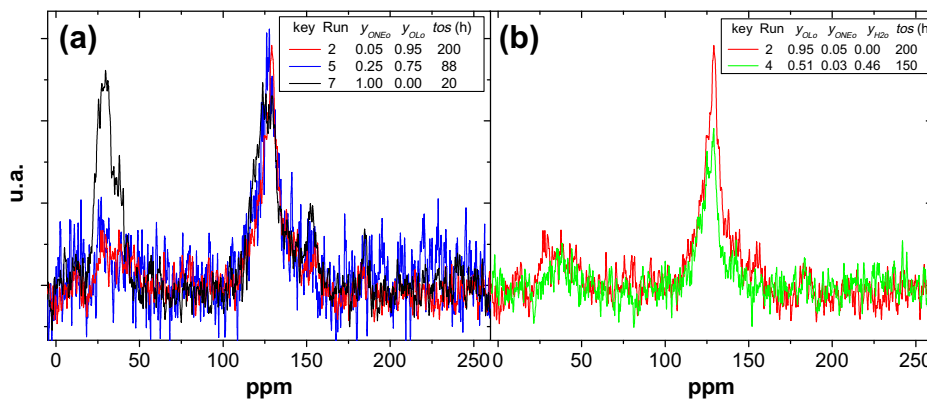


Fig. 8. Comparison of the solid state ¹³CCP/MAS NMR spectra. (a) At different cyclohexanone concentrations, (b) in the absence and presence of hydrogen. *T* = 290 °C. *W*/*Q_L* = 177 g_{cat} h kg⁻¹.

which predicted the experimental results fairly well, was reported elsewhere [9]:

$$r_0 = \frac{\exp(16.96 - \frac{6896}{T}) \cdot (P_{OLO} - \frac{P_{ONEo} \cdot P_{H2o}}{\exp(13.91 - \frac{7315}{T})})}{1 + 0.846 \cdot P_{OLO} + 1.610 \cdot P_{ONEo}} \text{ (mmol/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h)} \quad (2)$$

The reaction rate of cyclohexanol dehydrogenation for the aged catalyst *r* can be obtained from the mass balance, assuming a fixed-bed plug reactor under isothermal conditions:

$$r = \frac{dX_{OL}}{d(\frac{W}{F_{OLO}})} \quad (3)$$

Fig. 9 shows experimental data of cyclohexanol conversion vs. space time *W*/*F_{OLo}* obtained at constant *tos* in runs 1–3. From these results and according to Eq. (3), the value of the derivative of a conversion function at a given space time gives the value of the reaction rate, *r*, at a certain *tos* [29]. Then, the activity values in runs 1–3 can be obtained, at each *W*/*F_{OLo}* and time on stream, by using Eq.

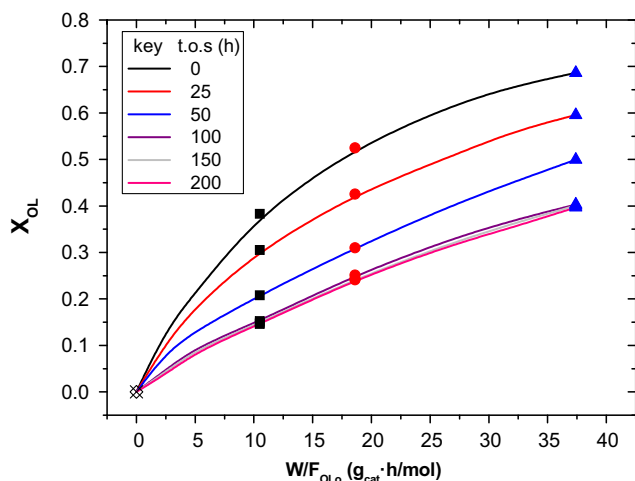


Fig. 9. Cyclohexanol conversion vs. space time *W*/*F_{OLo}* at constant time on stream for runs 1–3. *T* = 290 °C. *y_{OLo}* = 0.95, *y_{ONEo}* = 0.05, *y_{H2o}* = 0.

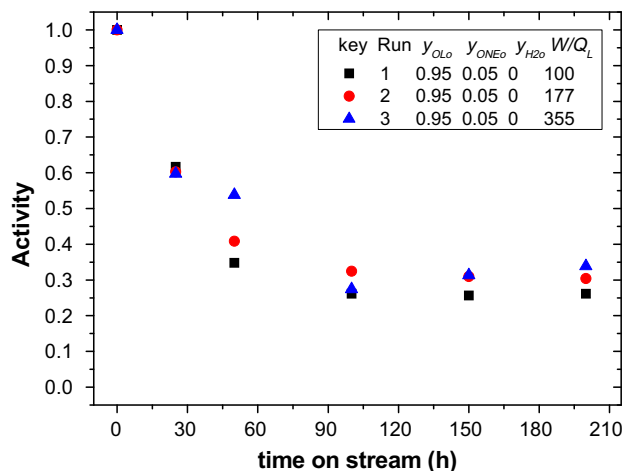


Fig. 10. Activity of the catalyst for dehydrogenation vs. time on stream for runs 1–3. *T* = 290 °C. Activity values obtained by Eq. (1).

(1). These data are represented in Fig. 10. As can be seen, a residual activity at high times on stream was always obtained in runs 1–3. This residual activity could be related to the coke content found in these runs. To check the possible relationship between activity and coke content, the calculated activity values vs. the measured coke content, in runs 1–3, are shown in Fig. 11. As can be seen in this Figure, the activity seems to be markedly related to the coke content, which is in concordance with the results previously reported about the recovery of the initial activity of the catalyst after the removal of the carbon deposits [10]. Although a certain spread is observed, probably due to the numerical error in the differentiation procedure, a trend can be clearly detected in Fig. 11. It is found that activity decreases as the carbon content increases at the first part of the curve. Then, a residual activity is reached, which is accompanied by lower coke formation rate, probably due to the low activity values (around 30% of the initial activity). Activity in runs 4–6 could not be calculated by using the procedure above because only a single W/F_{OL} value was used for each feed composition.

The deactivation rate expression of the catalyst can be considered as:

$$-\frac{da}{dt} = r_d \quad (4)$$

where a is the local activity at any point in the bed, and it can vary axially within the bed over time.

To discriminate a kinetic model for the deactivation of the cyclohexanol dehydrogenation to cyclohexanone that adequately describes the experimental data, different deactivation rate expressions r_d have been proposed as a function of partial pressure of reactants and products, as well as a function of the catalyst activity. These empirical equations were based on the Langmuir–Hinshelwood Hougen–Watson (LHHW) model and they also considered the residual activity experimentally observed.

Deactivation models proposed (D1 to D8) are summarized in Table 4. Models D1 and D2 consider a deactivation rate independent of composition. The increase of cyclohexanone partial pressure seems to contribute to quicker deactivation, therefore, this compound has been considered as driving force in models D3 to D8. Besides, hydrogen adsorption was considered by models D5 to D8 in the denominator. The cyclohexanol reaction term was taken into account by models D7 and D8.

While increasing of cyclohexanone partial pressure seems to contribute to quicker deactivation, the following empirical equation has been proposed for those kinetic deactivation models depending on composition at Table 4:

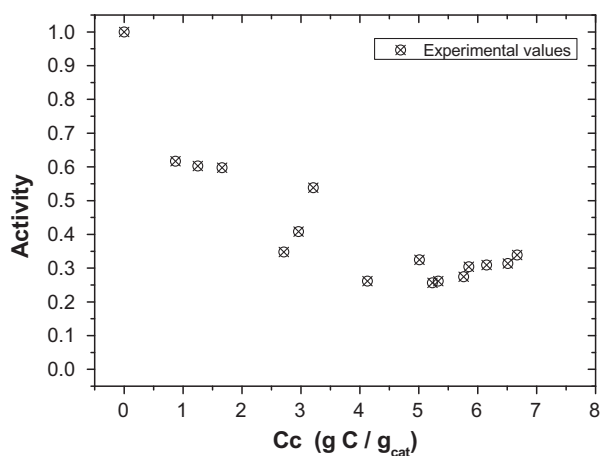


Fig. 11. Activity of the catalyst for dehydrogenation vs. coke content for runs 1–3. $T = 290$ °C. $y_{OLo} = 0.95$, $y_{ONEo} = 0.05$, $y_{H2o} = 0$.

$$a_r = \frac{a_{rd}}{1 + k_{rd} \cdot P_{ONE}} \quad (5)$$

where a_{rd} is a constant value of residual activity and is independent of operating conditions.

The mass balance for cyclohexanol in a fixed-bed plug reactor assuming pseudo steady state (all the bed is considered at the same tos) can be expressed in an integral way as:

$$X_{OL} = \frac{1}{C_{OLo}} \int_0^{W/Q_L} r \cdot d\left(\frac{W}{Q_L}\right) \quad (6)$$

being C_{OLo} the cyclohexanol concentration (mmol/kg) at the reactor entrance. To solve Eq. (6), it is required to know the reaction and the deactivation rates. For the case under study, cyclohexanol dehydrogenation to cyclohexanone, reaction rate can be written at 290 °C as:

$$r = \frac{110.0897 \cdot \left(P_{OLo} - \frac{P_{ONEo} \cdot P_{H2o}}{1.761}\right)}{1 + 0.846 \cdot P_{OLo} + 1.610 \cdot P_{ONEo}} \cdot a \text{ (mmol/g}_{cat} \text{ h)} \quad (7)$$

being the activity calculated as:

$$a = 1 - \int_0^{tos} r_d \cdot dt \quad (8)$$

with r_d shown in Table 4.

Partial pressures were calculated by stoichiometry from cyclohexanol conversion, as follows:

$$P_{OL} = \frac{y_{OLo} \cdot (1 - X_{OL})}{1 + y_{OLo} \cdot X_{OL}} \quad (9)$$

$$P_{ONE} = \frac{y_{ONEo} + y_{OLo} \cdot X_{OL}}{(1 + y_{OLo} \cdot X_{OL})} \quad (10)$$

$$P_{H2} = \frac{y_{H2o} + y_{OLo} \cdot X_{OL}}{(1 + y_{OLo} \cdot X_{OL})} \quad (11)$$

Not only runs 1–3, but also runs 4–6, were fitted. The kinetic parameters k_{dOL} , k_{dONE} , k_{dH2} and k_{rd} and residual activity a_{rd} were estimated by minimizing the sum of square of residual (SQR) between the experimental and predicted values of X_{OL} vs. tos obtained in runs 1–6. To do this, X_{OL} values vs. tos were fitted to Eq. (6) by using models in Table 4 and Eq. (7)–(11). The system was discretized in the axial coordinate (W/Q_L), and a Non-Linear Regression (Mardquardt algorithm) coupled with Euler integration method were used to obtain the profiles with time.

Sum of square of residual (SQR) and normalized sum of square of residual ($NSQR$) for each model are also provided in Table 4. As can be observed, the best SQR and $NSQR$ values were obtained by the model D7, given in Eq. (12), and therefore, it was selected as the one explaining better the experimental results. Models that do not consider the influence of composition on the deactivation kinetic (D1 and D2) produce a significant higher sum of residuals.

$$r_d = \frac{k_{dOL} \cdot P_{OL} + k_{dONE} \cdot P_{ONE}}{1 + k_{dH2} \cdot P_{H2}} \quad (12)$$

Besides, the SQR and $NSQR$ obtained are significantly higher, when hydrogen is not included in the denominator (models D1–D4), confirming the positive effect of hydrogen to avoid the coke growth.

The obtained values for the kinetic parameters using model D7 in Eq. (12) are summarized in Table 5.

Predicted values of cyclohexanol conversion in runs 1–6 are shown in Figs. 1 and 2 by using kinetic parameters shown in Table 5. The values are also plotted as lines in Figs. 1 and 2. As can be seen, a good agreement between experimental (as symbols) and predicted (as lines) values was obtained in all the runs.

Table 4
Kinetic models tested for the deactivation rate.

Model	r_d	a_r	SQR	NSQR
D1	$r_d = k_d(a - a_r)^2$	Constant	7.76×10^{-2}	4.52×10^{-1}
D2	$r_d = k_d(a - a_r)^2$	Constant	8.64×10^{-2}	5.05×10^{-1}
D3	$r_d = k_{dONE}P_{ONE}(a - a_r)$	$a_r = \frac{a_{rd}}{1 + k_{rd}P_{ONE}}$	2.43×10^{-2}	1.09×10^{-1}
D4	$r_d = k_{dONE}P_{ONE}(a - a_r)^2$	$a_r = \frac{a_{rd}}{1 + k_{rd}P_{ONE}}$	3.22×10^{-2}	1.51×10^{-1}
D5	$r_d = \frac{k_{dONE}P_{ONE}}{(1 + k_{dH2}P_{H2})} (a - a_r)$	$a_r = \frac{a_{rd}}{1 + k_{rd}P_{ONE}}$	2.12×10^{-2}	1.04×10^{-1}
D6	$r_d = \frac{k_{dONE}P_{ONE}}{(1 + k_{dH2}P_{H2})^2} (a - a_r)$	$a_r = \frac{a_{rd}}{1 + k_{rd}P_{ONE}}$	2.12×10^{-2}	1.04×10^{-1}
D7	$r_d = \frac{k_{dOL}P_{OL} + k_{dONE}P_{ONE}}{1 + k_{dH2}P_{H2}} (a - a_r)$	$a_r = \frac{a_{rd}}{1 + k_{rd}P_{ONE}}$	1.77×10^{-2}	7.93×10^{-2}
D8	$r_d = \frac{k_{dOL}P_{OL} + k_{dONE}P_{ONE}}{(1 + k_{dH2}P_{H2})^2} (a - a_r)$	$a_r = \frac{a_{rd}}{1 + k_{rd}P_{ONE}}$	1.81×10^{-2}	8.20×10^{-2}

Table 5
Kinetic parameters values estimated by using the integral method. Experimental data, obtained in runs 1–6, fitted to Eq. (6) using Eqs. (5), (7)–(11), and (12).

Parameters	Value	σ_{st}
k_{dOL} (mmol/g _{cat} h atm)	0.036	0.010
k_{dONE} (mmol/g _{cat} h atm)	0.069	0.023
k_{dH2} (atm ⁻¹)	2.132	0.672
k_{rd} (atm ⁻¹)	1.975	0.468
a_{rd}	0.408	0.133

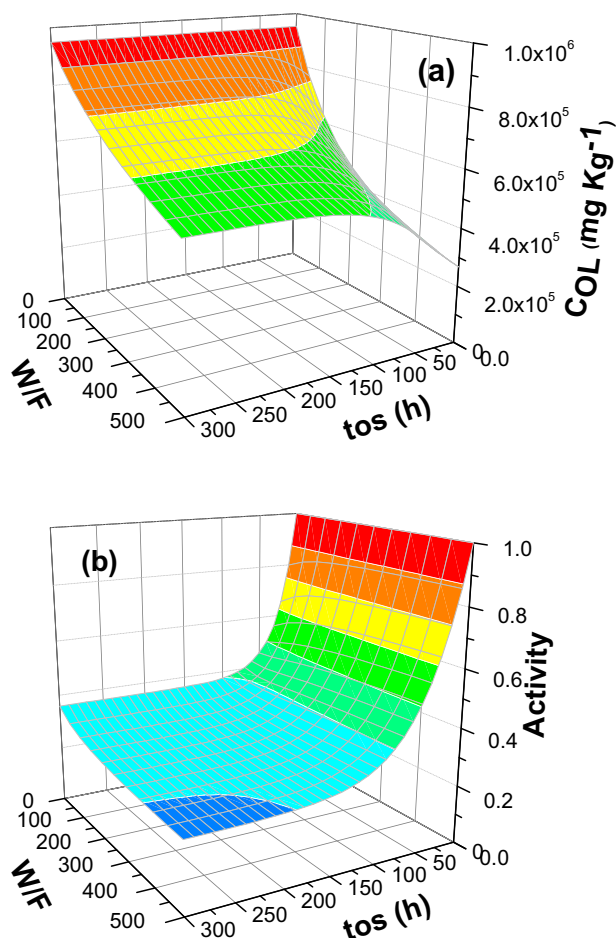


Fig. 12. (a) Simulated cyclohexanol concentration and (b) activity vs. time on stream and W/Q_L ratio, using kinetic parameters shown in Table 4. $T = 290^\circ\text{C}$.

Therefore, the discriminated deactivation rate equation may be written as:

$$-\frac{da}{dt} = \frac{0.036 \cdot P_{OL} + 0.069 \cdot P_{ONE}}{1 + 2.132 \cdot P_{H2}} \cdot \left(-\frac{0.408}{1 + 1.975 \cdot P_{ONE}} \right) \quad (13)$$

being t in hours and partial pressures in atm. The results confirm the great influence of cyclohexanone on both catalyst deactivation and the value of residual activity (runs 5–7). In contrast, hydrogen prevents the coke formation according to the results obtained in run 4.

Fig. 12a shows the simulated cyclohexanol concentration as a function of time on stream and catalyst weight to liquid flow rate ratio, at a fixed feed composition $y_{OLO} = 0.95$, $y_{ONEo} = 0.05$ and $y_{H2o} = 0$ and 290°C , by using the kinetic parameters shown in Table 5. As can be seen, at a fixed W/Q_L the cyclohexanol concentration at the reactor exit increased with time-on-stream. These results are in agreement with the simulated profiles of activity in Fig. 12b, where steady state values for activity and cyclohexanol concentrations are obtained with tos .

4. Conclusions

Deactivation rate data were obtained during cyclohexanol dehydrogenation over copper zinc oxide catalyst at 290°C and atmospheric pressure, varying time on stream, space time and the feed composition. Cyclohexanol conversion decreases at short tos , meanwhile a steady state value is obtained after at time on stream higher than 60–90 h for both cyclohexanol conversion and coke content, which depend on the feed composition. Profiles obtained for cyclohexanol conversion present similar tendencies than the ones noticed for coke content on the catalyst. Therefore, deactivation could be related to the coke formation on catalyst surface. Higher rates of coke formation and lower residual cyclohexanol conversion are obtained when cyclohexanone concentration in the feed increases. On the contrary, the decay of cyclohexanol conversion, when hydrogen is fed to the reactor, is lower. This lower conversion decay is also associated to the lower carbon content obtained in this case, suggesting that the presence of hydrogen prevents the coke formation.

Coke deposition took place homogeneously over the entire catalyst surface, according to the XPS analysis. Meanwhile, the TGA results indicated the preferential formation of soft coke at these experimental conditions. This coke is mainly composed of more mobile carbonaceous residues or physisorbed products or side-products, comprising mainly non-substituted cyclizing aromatic compounds. Results obtained at low hydrogen/cyclohexanone ratio and short tos indicated that deposited coke on catalyst surface has a higher content on oxygen and/or hydrogen.

The deactivation rate equation for cyclohexanol dehydrogenation developed is able to predict the evolution of cyclohexanol conversion with time on stream and space time for different feed compositions. The characteristic features of the model are: cyclohexanol and cyclohexanone reaction terms, hydrogen adsorption and residual activity. According to these obtained kinetic parameters, the catalyst activity decreases as cyclohexanone concentration rises in the same way as the coke content does, while a hydrogen concentration increase prevents the catalyst deactivation due to lower constant residual coke reached.

Acknowledgements

This work was funded by the Spanish Ministry of Science and Innovation under contract PET 2008-0130. The authors express their gratitude to UBE Corporation Europe S.A., for its support and Süd-Chemie AG for supplying the catalyst.

References

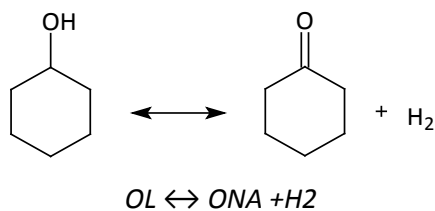
- [1] H.A. Wittcof, B.G. Reuben, *Industrial Organic Chemical*, John Wiley & Sons inc., New York, 1996, pp. 253–264.
- [2] J. Ritz, H. Fuchs, H. Kieczka, W.C. Moran, Caprolactam, in: F.Th. Cambell, R. Pfefferkorn, J.R. Rounsaville (Eds.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, A5, Wiley-VCH inc., Weinheim, 1986, pp. 31–50.
- [3] M.V. Twigg, M.S. Spencer, Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions, *Appl. Catal. A Gen.* 212 (2001) 161–174.
- [4] P.J. Denny, M.V. Twigg, in: B. Delmon, G.F. Froment (Eds.), *Catalyst Deactivation*, Elsevier, Amsterdam, 1980.
- [5] R. Hughes, *Deactivation of Catalysts*, Academic Press, New York, 1994.
- [6] G.C. Chinchén, P.J. Denny, J.R. Jennings, M.S. Spencer, K.C. Waugh, Synthesis of methanol: part 1. Catalysts and kinetics, *Appl. Catal. A Gen.* 36 (1988) 1–65.
- [7] S. Ching-Yeh, S. Chen, J.C. Tsai, S.I. Lin, Effect of zinc addition on copper catalyst in isoamyl alcohol dehydrogenation, *Appl. Catal. A Gen.* 198 (2000) 95–102.
- [8] A. Romero, A. Santos, D. Escrig, E. Simón, Comparative dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone with commercial copper catalysts: catalytic activity and impurities formed, *Appl. Catal. A Gen.* 392 (2011) 19–27.
- [9] E. Simón, F. Pardo, D. Lorenzo, A. Santos, A. Romero, Kinetic model of 2-cyclohexenone formation from cyclohexanol and 2-cyclohexenol dehydrogenation, *Chem. Eng. J.* 192 (2012) 129–137.
- [10] E. Simón, J.M. Rosas, A. Santos, A. Romero, Study of the deactivation of copper-based catalysts for dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone, *Catal. Today* 187 (2012) 150–158.
- [11] J.B. Butt, *Chemical reactor engineering – Washington*, *Adv. Chem. Ser.* 109 (1972) 259.
- [12] E.E. Wolf, F. Alfani, Catalyst deactivation by coking, *Catal. Rev.* 24 (1982) 329–371.
- [13] P. Forzatti, G. Buzzi-Ferraris, M. Morbidelli, S. Carrà, Deactivation of the catalysts. 1. Aspects chemical and kinetic, *Int. Chem. Eng.* 24 (1984) 60–73.
- [14] G.F. Froment, K.B. Bischoff, Non-steady state behaviour of fixed bed catalytic reactors due to catalyst fouling, *Chem. Eng. Sci.* 16 (1961) 189–201.
- [15] P.E. Eberly Jr., C.N. Kimberlin Jr., W.M. Miller, H.V. Drushel, Coke formation on silica-alumina cracking catalysts, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 5 (1966) 193–198.
- [16] F.J. Dumez, G.F. Froment, Dehydrogenation of 1-butene into butadiene. Kinetics, catalyst coking, and reactor design, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 15 (1976) 291–301.
- [17] J.P. Breen, J.R.H. Ross, Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu–Zn–Al catalysts, *Catal. Today* 51 (1999) 521–533.
- [18] A. Marcilla, M.I. Beltrán, A. Gómez-Siurana, R. Navarro, F. Valdés, A global kinetic model as a tool to reproduce the deactivation behaviour of the HZSM-5 zeolite in the catalytic cracking of low-density polyethylene, *Appl. Catal. A Gen.* 328 (2007) 124–131.
- [19] N.S. Annaland, J.A.M. Kuipers, W.P.M. Swaaij, A kinetic rate expression for the time-dependent coke formation rate during propane dehydrogenation over a platinum alumina monolithic catalyst, *Catal. Today* 66 (2001) 427–436.
- [20] A.G. Gayubo, J.M. Arandes, M. Olazar, A.T. Aguayo, J. Bilbao, Calculation of the kinetics of deactivation by coke of a silica-alumina catalyst in the dehydration of 2-ethylhexanol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 458–465.
- [21] A.G. Gayubo, J.M. Arandes, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, Contributions to the calculation of coke deactivation kinetics. A comparison of methods, *Chem. Eng. J.* 55 (1994) 125–134.
- [22] P.L. Benito, A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, M. Castilla, J. Bilbao, Concentration-dependent kinetic model for catalyst deactivation in the MTG process, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 81–89.
- [23] A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, A. Alonso, J. Bilbao, Kinetic modeling of the methanol-to-olefins process on a silicoaluminophosphate (SAPO-18) catalyst by considering deactivation and the formation of individual olefins, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 1981–1989.
- [24] I. Sierra, J. Ereña, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, Deactivation kinetics for direct dimethyl ether synthesis on a CuO–ZnO–Al₂O₃/γ–Al₂O₃ catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 481–489.
- [25] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, in: J. Chastain, R.C. King Jr. (Eds.), Physical Electronics Inc., Eden Prairie, Minnesota, 1995.
- [26] A.R. Pradhan, J.F. Wu, S.J. Jong, T.C. Tsai, S.B. Liu, An ex-situ methodology for characterization of coke by TGA and 13C CP-MAS NMR spectroscopy, *Appl. Catal. A Gen.* 165 (1999) 489–497.
- [27] S.K. Sahoo, P.V.C. Rao, D. Rajeshwer, K.R. Krishnamurthy, I.D. Singh, Structural characterization of coke deposits on industrial spent paraffin dehydrogenation catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 244 (2003) 311–321.
- [28] C.L. Li, O. Novaro, X. Bokhimi, E. Muñoz, J.L. Boldú, J.A. Wang, T. López, R. Gómez, N. Batina, Coke formation on an industrial reforming Pt–Sn/γ–Al₂O₃ catalyst, *Catal. Lett.* 65 (2000) 209–216.
- [29] A. Santos, F. García-Ochoa, A. Romero, Determination of deactivation kinetic parameters. II. Data from integral reactors, *React. Kinet. Catal. Lett.* 40 (1989) 163–170.

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN INTEGRADORA

5. DISCUSIÓN INTEGRADORA

La deshidrogenación del ciclohexanol procedente de la separación del producto de oxidación de ciclohexano con la finalidad de obtener ciclohexanona para producir ϵ -caprolactama tiene lugar a presión atmosférica y a temperaturas comprendidas entre los 200 y los 450 °C, en presencia de catalizadores basados en óxidos de cobre o de óxido de zinc y óxido de calcio:



El interés aplicado de este trabajo responde al objetivo de estudiar no sólo la reacción principal, deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona, sino también analizar la formación de impurezas y la evolución de impurezas que acompañan al ciclohexanol durante el proceso de deshidrogenación. Atendiendo a criterios de actividad, selectividad, formación de subproductos y estabilidad, los catalizadores de baja temperatura, basados en óxidos de cobre, pueden mejorar los resultados obtenidos con los empleados habitualmente en planta industrial, y que operan a alta temperatura (basados en óxidos de Zn-Ca).

En este trabajo de Tesis Doctoral se ha estudiado la reacción de deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona mediante catalizadores de cobre. Para ello, se han abordado los siguientes aspectos:

- i. Selección del catalizador, evaluando la actividad y selectividad en la conversión de ciclohexanol a ciclohexanona. En este estudio se ha analizado también la influencia de las propiedades del catalizador en los resultados obtenidos. Se han ensayado tres catalizadores comerciales y los principales resultados se han publicado en *“Comparative dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone with commercial copper catalysts: Catalytic activity and impurities formed, Arturo Romero, Aurora Santos, Daniel Escrig and Ernesto Simon, Applied Catalysis A: General 392 (2011) 19-27”*.
- ii. Selección del catalizador evaluando la estabilidad de los catalizadores con el avance de la reacción. En este caso, se han medido la variación de actividad y la modificación de las propiedades de los catalizadores estudiados con el tiempo y las condiciones de uso. Los principales resultados se han publicado en *“Study of the deactivation of copper-*

based catalysts for dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone, Ernesto Simon, Juana Maria Rosas, Aurora Santos and Arturo Romero, Catalysis Today 187 (2012) 150–158''.

- iii. Modelo cinético de la deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona, en el que se han incluido variables como la temperatura y la concentración de reactivo y productos. En este estudio también se ha determinado el modelo cinético de la formación de fenol, principal impureza del proceso de deshidrogenación de ciclohexanol. Los principales resultados se han publicado en *''Phenol Production Kinetic Model in the Cyclohexanol Dehydrogenation Process, Arturo Romero, Aurora Santos, Gema Ruiz and Ernesto Simon, Industrial & Engineering Chemistry Research, 50 (2011) 8498–8504''.*
- iv. Esquema de reacción y modelo cinético de la formación de 2-ciclohexenona, impureza en la deshidrogenación de ciclohexanol y producto de la deshidrogenación de 2-ciclohexenol. La presencia de esta impureza afecta severamente a la calidad de la ciclohexanona en el proceso de fabricación de poliamidas, y cuyos principales resultados se han publicado en *''Kinetic model of 2-cyclohexenone formation from cyclohexanol and 2-cyclohexenol dehydrogenation, Ernesto Simón, Fernando Pardo, David Lorenzo, Aurora Santos and Arturo Romero, Chemical Engineering Journal 192 (2012) 129–137''.*
- v. Modelo cinético de la desactivación de la deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona. Se han incluido como variables las concentraciones de reactivos y productos. Se ha determinado la actividad y el contenido en coque y se ha relacionado la actividad residual con la composición del sistema. También se han estudiado el efecto de la desactivación en las propiedades del catalizador. Los principales resultados se han incluido en *''Coke formation in copper catalyst during cyclohexanol dehydrogenation: kinetic deactivation model and catalyst characterization, Ernesto Simón, Juana Maria Rosas, Aurora Santos and Arturo Romero Chemical Engineering Journal, 214 (2013) 119–128''.*

Los resultados de estos estudios se resumen en los siguientes puntos:

5.1. Selección del Catalizador: actividad y selectividad

Los catalizadores basados en óxidos de cobre se emplean en la deshidrogenación de ciclohexanol a baja temperatura (200-300 °C), debido a que estos compuestos son susceptibles de sinterización térmica. Los óxidos de cobre se acompañan de compuestos que aportan

funciones de estabilización y promoción estructural que mejoran sus propiedades. En la Tabla 5.1 se muestran los principales compuestos adicionados a estos catalizadores y sus funciones.

Tabla 5.1. Principales compuestos adicionados a los catalizadores de cobre.

Compuesto	Función	Referencia
Cr ₂ O ₃	Actúa como promotor estructural: incrementa el área superficial e inhibe la sinterización de partículas de cobre.	Campos-Martin y col., 1995
ZnO	Estabiliza los cationes de cobre en la matriz de óxido de zinc. Presenta efectos sinérgicos con los sitios activos de cobre metálico. Mantiene una adecuada área superficial y previene la sinterización del cobre metal.	Petrini y col., 1983 Herman y col., 1979
Al ₂ O ₃	Inhibe la sinterización del cobre y previene el envenenamiento de su superficie metálica activa. Confiere gran estabilidad térmica al catalizador.	Chinchen y col., 1986 Chinchen y col., 1988 Campbell, 1970

En los últimos años, la mayoría de los trabajos científicos publicados en este tema se han centrado en la obtención de catalizadores con alta actividad catalítica y alta selectividad a ciclohexanona. Para ello, se ha estudiado la influencia de la composición, y de las propiedades del catalizador, que varían en función del soporte, el método de preparación del catalizador, su composición y la carga de cobre del mismo.

La mayoría de los autores coinciden en señalar que los pequeños tamaños de cristal de cobre metálico, conseguidos mediante una cuidadosa reducción del catalizador (transformación del óxido de cobre a cobre metálico en atmósfera reductora), así como su alta dispersión en el soporte o en las fases que acompañan a la fase activa, son los responsables de la alta actividad catalítica. En la Tabla 5.2 se indican los principales catalizadores empleados en los estudios bibliográficos junto con sus propiedades químico-físicas más relevantes. Como se puede observar, también se han empleado algunos catalizadores comerciales de cobre, Cu-Cr y Cu/SiO₂, para llevar a cabo la deshidrogenación de ciclohexanol.

Tabla 5.2. Propiedades físicas de los catalizadores empleados en la deshidrogenación de ciclohexanol.

Referencia	Catalizador	Composición % (wt.)	Área superficial S_{BET} (m ² /g)	Dispersión del Cu (%)	Área Cu metal (m ² /g)	Cu metal tamaño cristal (nm)
Sivaraj y col. 1988	CuO-ZnO/Al ₂ O ₃	15.9 Cu, 37.5 Zn, 17.7 Al	96	-	-	-
Mendes y col. 1997	Cu/Al ₂ O ₃	0.53 Cu	197	-	-	-
	Rh/Al ₂ O ₃	0.30 Rh	206	-	-	-
	Rh-Cu/Al ₂ O ₃	0.19 Cu, 0.29 Rh	191	-	-	-
Cesar y col. 1999	Cu-Co/SiO ₂	17 Cu, 20.7 Co	30.9	-	-	-
	Cu/SiO ₂ *	60 Cu	122	-	29	-
Fridman y col. 2000	Cu/Mg	52 Cu, 48 Mg	89	-	-	11.7
	Cu/Zn/Al	20 Cu, 65 Zn, 15 Al	90	-	-	11.2
Nagaraja y col. 2004	Cu/MgO	16 Cu	46	35.4	36.6	2.95
Siva Kumar y col., 2007	CuO-ZnO-Cr ₂ O ₃	45 CuO, 45 ZnO, 10 Cr ₂ O ₃	72	0.7	1.5	156
	CuO-ZnO-Cr ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	42 CuO, 42 ZnO, 1 Cr ₂ O ₃ , 5 La ₂ O ₃	42	0.2	5.6	41.2
Ji y col. 2007	Cu/SiO ₂	9.5 Cu	383	-	45	30
	Cu-ZnO/SiO ₂	9.5 Cu, 1 ZnO	368	-	44	27
Nagaraja y col. 2007	Cu/MgO	24 Cu, 76 MgO	42	-	-	69
	Cu-Cr ₂ O ₃ /MgO	22 Cu, 4 Cr ₂ O ₃ , 74 MgO	91	-	-	42
	Cu-1800P*	43 Cu, 31 Cr ₂ O ₃	54	-	-	106
Chary y col. 2008	Cu/ZrO ₂	2.7 Cu	55	88	568	1.2
	Cu/Al ₂ O ₃	2.5 Cu	-	67	433	-
	Cu/Nb ₂ O ₅	2.5 Cu	-	21.8	140	-
	Cu/TiO ₂	2.5 Cu	-	63	408	-

* Catalizadores comerciales

5.1.1. Deshidrogenación de ciclohexanol con catalizadores de cobre

Los experimentos realizados para la selección del catalizador se han en un reactor continuo de lecho fijo a presión atmosférica. Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 5.3. La instalación experimental y los equipos empleados se describen con más detalle en el apartado experimental (ver punto 3.3.).

Cada experimento realizado, fijados W/F_{OLO} y T , se mantuvo durante 6h. Se observó que después de 2h de reacción se alcanzaba el estado estacionario. Durante este periodo no se observaron cambios relevantes en la actividad del catalizador. Se confirmó la ausencia de limitaciones al transporte de materia externo e interno y la pérdida de carga en el lecho fue despreciable.

Tabla 5.3. Condiciones de operación.

Variable	Valor
P (atm)	1
W (g _{cat})	10
T (°C)	250 y 290
Q _L (ml/min)	0.1 - 1
WHSV (h ⁻¹)	0.43 - 5.80
Alimentación (% wt.)	95 ciclohexanol- 5 ciclohexanona
Tiempo experimento (h)	6

Para llevar a cabo esta reacción se seleccionaron tres catalizadores comerciales: cromito de cobre con alúmina (Cu-Cr-Al), cromito de cobre (Cu-Cr) y cobre con óxido de zinc (Cu-Zn), denominados en adelante como C1, C2 y C3, respectivamente. En la Tabla 5.4 se muestran las composiciones de los catalizadores estudiados, tras ser reducidos con hidrógeno in situ a 180 °C durante 18 h en atmósfera reductora (95 % N₂ – 5 % H₂, GHSV = 1100 h⁻¹). Esta reducción permite conseguir un pequeño tamaño de cristal de la fase catalítica, antes de la reacción.

Tabla 5.4. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores reducidos.

Catal.	Comp., wt.%	Cu, wt.%	Propiedades Fisicoquímicas										Fases DRX	Cu cristal tamaño, nm	
			d _p mm	ρ _p g cm ⁻³	ρ _L g cm ⁻³	S _{BET} m ² g ⁻¹	V _p cm ³ g ⁻¹	Acidez, μmolNH ₃ g ⁻¹			Total	Reducido			Reducido
								Débil	Moderada	Fuerte					
C1 Cu-1230 Engelhard	CuO,15 CuCr ₂ O ₄ ,44 BaCrO ₄ ,12 Al ₂ O ₃ ,29	24	1.6	1.50	1.17	121.8	0.300	38	206	74	318	Cu Cu ₂ O	15.5 8.8*		
C2 Cu-0203 Engelhard	CuO,72 CuCr ₂ O ₄ ,26 C grafito,2	65	3.17	3.33	2.20	13.5	0.040	4	14	2	20	Cu CuCr ₂ O ₄ C grafito	27.2		
C3 T-2130 SüdChemie	CuO,33 ZnO,66 C grafito,1	26	3	2.30	1.76	43.4	0.223	3	27	0	30	Cu ZnO C grafito	9		

*Correspondiente a la fase Cu₂O.

Como se puede observar, los catalizadores C1 y C3 presentan un contenido en Cu prácticamente similar. En cambio, la concentración de cobre en C2 es casi el triple que en los dos anteriores.

5.1.2.1. Caracterización de los catalizadores antes de su uso en la reacción de deshidrogenación

Para poder estudiar la influencia de las propiedades de los catalizadores estudiados en la actividad y en la formación de impurezas se ha llevado a cabo una caracterización previa

mediante diferentes técnicas: difracción de rayos X (DRX), desorción a temperatura programada de amoníaco (DPT) y medida del área superficial (BET). Los equipos experimentales y procedimientos empleados se describen en el capítulo 3.5. Los resultados obtenidos al aplicar estas técnicas a los catalizadores antes de su uso en reacción se muestran en la Tabla 5.4.

Las DPTs de amoníaco mostraron que únicamente el catalizador C1 exhibe una acidez moderada debido a la alúmina de su composición. Por otro lado, esta alúmina también es la responsable de que C1 presente una mayor área superficial BET que el resto de catalizadores estudiados. En C2 y C3 la superficie específica se origina por el cromito de cobre y el óxido de zinc de sus composiciones, respectivamente. C2 presenta una estructura porosa muy poco desarrollada.

Mediante DRX se han identificado las fases cristalinas presentes en los diferentes catalizadores, y aplicando la ecuación de Debye-Scherrer se ha estimado el tamaño de cristal de las especies de cobre (mostrados en Tabla 5.4). Así, se puede afirmar que el catalizador C1 es muy poco cristalino y que Cu^+ y Cu^0 son las únicas especies de cobre presentes en el catalizador reducido. Además no se ha detectado la presencia de alúmina ni de ninguna especie de cromo. Algunos autores sugieren que las especies de cobre existen en la fase amorfa y están altamente dispersas (Wang y col., 2003; Siva Kumar y col., 2007), lo que explicaría que, aunque los catalizadores tengan un alto contenido en Cr (44% CuCr_2O_4 en C1), no presenten señal en DRX.

Por otro lado, al reducir el catalizador C2 el CuO se transforma completamente en Cu^0 , obteniéndose un tamaño de cristal mayor que en los otros catalizadores. Este hecho, junto con que su estructura porosa esté tan poco desarrollada y su contenido en cobre sea elevado, podría indicar una menor dispersión del cobre en el catalizador. Una situación semejante ocurre en C3, donde el CuO se transforma completamente en Cu^0 mientras que el ZnO no se ve afectado por la reducción. La baja intensidad de las especies de cobre en los difractogramas sugiere que el cobre está altamente disperso en la fase de ZnO (Herman y col., 1979; Menta y col., 1979). Por otro lado, el catalizador C3 reducido presentó tamaños de cristales de Cu^0 muy similares a los obtenidos para el Cu^+ en C1.

A modo de resumen, en la Tabla 5.5 se comparan las características más importantes de los catalizadores estudiados.

Tabla 5.5. Principales características de los catalizadores reducidos con hidrogeno y antes de su uso en reacción.

Característica	CAT C1	CAT C2	CAT C3
Composición	Cu-Cr-Al	Cu-Cr	Cu-Zn
Contenido en Cu	Medio	Alto	Medio
Acidez	Moderada	No	No
Estructura porosa	Media	Poco desarrollada	Baja
Estructura cristalina	Amorfo	Cristalino	Muy cristalino
Fase activa	Cu ⁰ , Cu ⁺	Cu ⁰	Cu ⁰
Tamaño de cristal	Pequeño	Medio	Pequeño
Dispersión	Alta	Baja	Alta

5.1.2.2. Actividad Catalítica

La actividad catalítica en la reacción estudiada se ha evaluado en términos de rendimiento a ciclohexanona (ONA). El caudal molar de ciclohexanona F_{ONA} (mol/h) se ha determinado a partir de la composición de las muestras líquidas obtenidas a la salida del reactor, después de separar el hidrógeno. El rendimiento a ONA se ha calculado mediante la siguiente expresión:

$$Y_{ONA}(\%) = \frac{F_{ONA} - F_{ONAO}}{F_{OLO}} \cdot 100 \quad (1)$$

Se ha estudiado el efecto de la temperatura (250 y 290 °C) y del tiempo de residencia en el reactor (WHSV de 0.43 a 5.80 h⁻¹) en el rendimiento a ONA. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.1.

Como se puede observar, el catalizador C3 presenta mayores rendimientos a ciclohexanona en ambas temperaturas, siendo mayores a 290 °C en todo el intervalo de tiempo espacial empleado. La mayor actividad de este catalizador podría atribuirse al pequeño tamaño de cristal de cobre metal y a su alta dispersión en la fase de óxido de zinc, tal y como apuntan diferentes autores para sus catalizadores de Cu-Zn (Sivaraj y col., 1988; Fridman y col., 2000; Siva Kumar y col., 2007; Ji y col., 2007).

Por otro lado, a valores bajos de WSHV (equivalente a altos tiempos espaciales) la reacción se aproxima al equilibrio, ya que el rendimiento a ciclohexanona no aumenta con la disminución de WSHV, e incluso se observa cómo comienza a bajar después de alcanzar un máximo, lo que indica que las reacciones secundarias se están produciendo en mayor extensión. A las

condiciones de operación empleadas se calcularon las conversiones de ciclohexanol en el equilibrio obteniéndose valores alrededor del 70 % a 250 °C y 80 % a 290 °C.

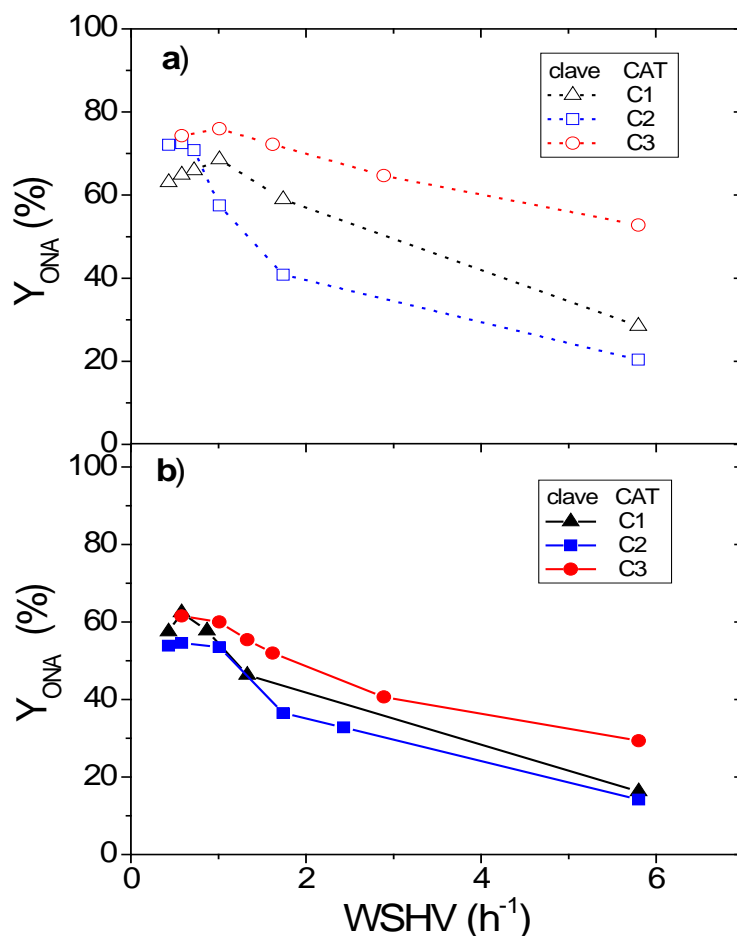


Figura 5.1. Rendimiento a ciclohexanona en función del tiempo de residencia para cada catalizador a las temperaturas estudiadas, a) 290°C y b) 250°C.

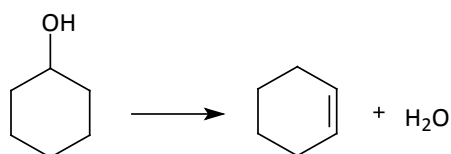
Por otro lado, las principales impurezas generadas en el proceso con cada uno de los catalizadores (C1, C2 y C3) se han identificado y cuantificado mediante GC/MS. De esta manera, se ha establecido una distinción entre las impurezas procedentes de las reacciones de deshidratación y las procedentes de reacciones de deshidrogenación. Al igual que en el caso de la ciclohexanona, el rendimiento para cada impureza j se define como:

$$Y_j(\%) = \frac{F_j}{F_{OLo}} \cdot 100 \quad j \neq ONA \quad (2)$$

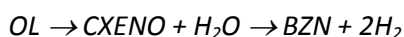
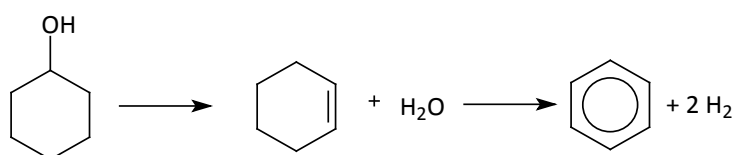
La cuantificación de todas las impurezas identificadas junto al ciclohexanol no reaccionado y la ciclohexanona formada cerraron satisfactoriamente el balance de materia para todos los experimentos.

5.1.2.3. Impurezas de deshidratación

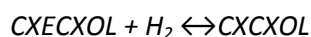
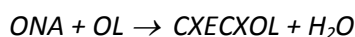
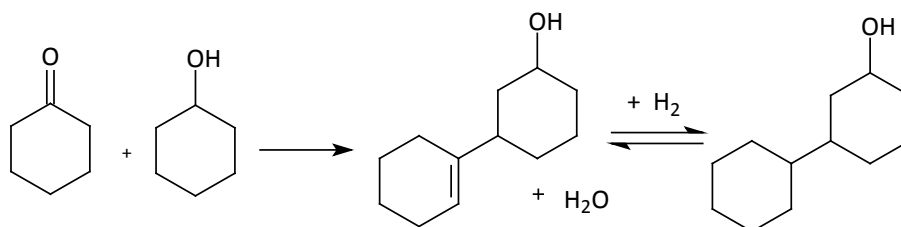
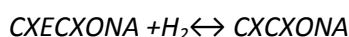
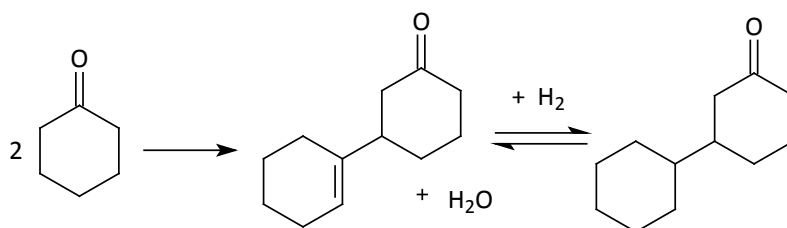
Se han identificado las siguientes impurezas de deshidratación: ciclohexeno, benceno, 2-ciclohexilidenciclohexanona, 2-ciclohexilciclohexanona, 2-ciclohexilidenciclohexanol y 2-ciclohexilciclohexanol. De este modo, se puede afirmar que el ciclohexeno se forma por deshidratación del ciclohexanol:



y el benceno por deshidrogenación de ciclohexeno previa deshidratación del ciclohexanol:



El resto de impurezas de deshidratación se forman por condensación de dos anillos cíclicos de seis átomos de carbono:



La formación de todas estas impurezas implica la producción de agua. De esta manera, se ha calculado el rendimiento molar de agua como la suma de los rendimientos individuales de cada una de estas impurezas de deshidratación, tal y como se muestra en la ecuación (3):

$$Y_{H_2O}(\%) = \frac{F_{H_2O}}{F_{O_{Lo}}} \cdot 100 \cong Y_{CXENO} + Y_{CXCXOL} + Y_{CXECXOL} + Y_{CXCXONA} + Y_{CXECXONA} + Y_{BZN} \quad (3)$$

En la Figura 5.2 se han representado los valores del rendimiento molar de agua frente al rendimiento a ciclohexanona para cada catalizador y temperatura.

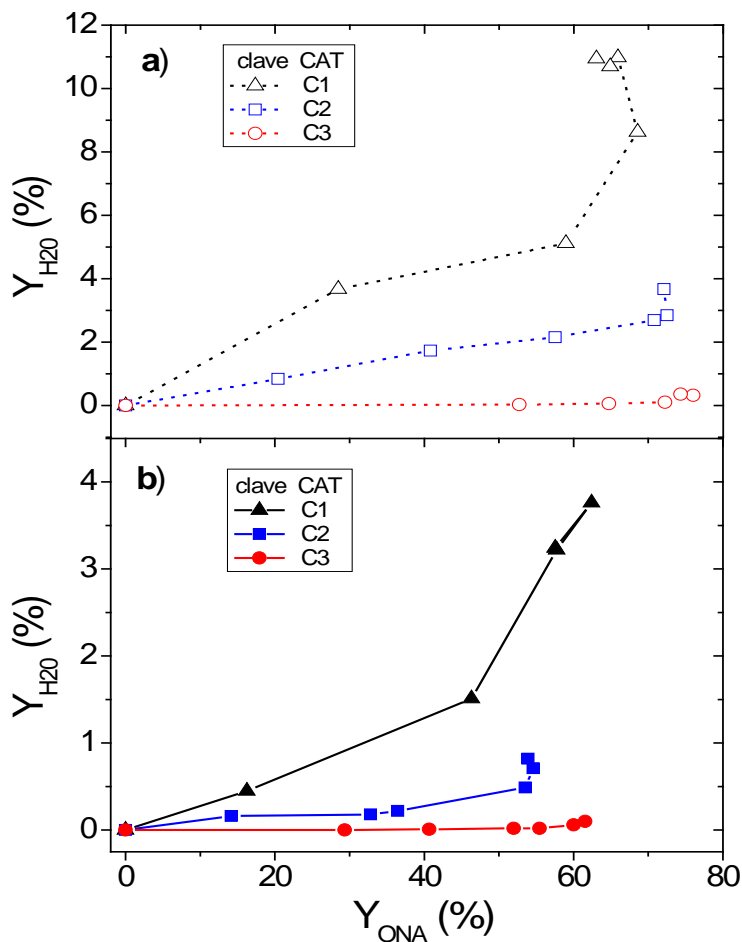


Figura 5.2. Rendimiento a agua en función del rendimiento a ciclohexanona para cada catalizador a las temperaturas estudiadas, a) 290 °C y b) 250 °C.

Como se puede observar, las reacciones de deshidratación están altamente favorecidas por el catalizador C1 debido a la acidez de la alúmina. Los efectos deshidratantes de la alúmina en la composición de catalizadores de deshidrogenación ya se han descrito ampliamente en la bibliografía (Nikiforova y col., 1974; García-Ochoa y col., 1993; Mendes y col., 1997; Bautista y col., 2003). También hay una formación importante de impurezas de deshidratación en con C2, aunque este catalizador no tenga una acidez importante. Algunos autores han observado que en catalizadores de Cu-Cr, cuando la cantidad de Cr es alta, se inducen efectos deshidratantes (Nagaraja y col., 2007), lo que explicaría los resultados obtenidos. Por último, en el catalizador

C3 la generación de impurezas de deshidratación es muy baja. En cuanto al efecto de la temperatura, es importante destacar la gran influencia que presenta este parámetro sobre el rendimiento a productos de deshidratación.

El ciclohexeno es la impureza de deshidratación mayoritaria. La cantidad de ciclohexeno generada por los catalizadores C1 y C2 es dos órdenes de magnitud mayor que la concentración de resto de impurezas de deshidratación. En la Figura 5.3 se muestra el rendimiento a ciclohexeno frente al rendimiento a ciclohexanona para cada catalizador y temperatura estudiada.

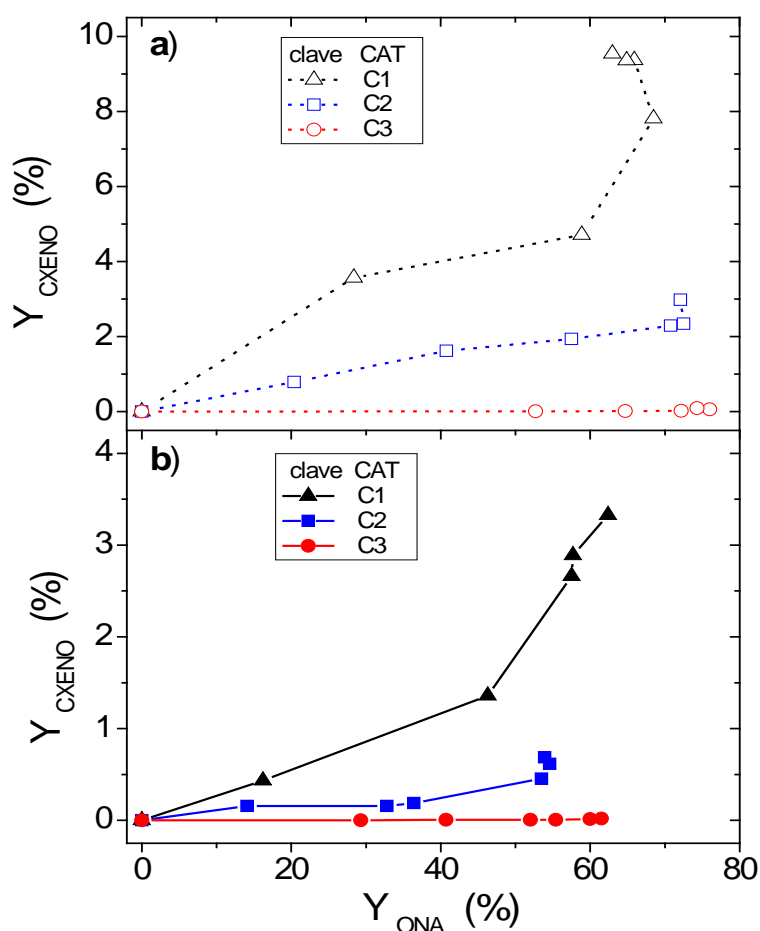


Figura 5.3. Rendimiento a ciclohexeno en función del rendimiento a ciclohexanona para cada catalizador a las temperaturas estudiadas, a) 290 °C y b) 250 °C.

Como se puede observar, la velocidad de formación de ciclohexeno es alta cuando el medio de reacción es rico en ciclohexanol (correspondientes a altos valores $WHSV$). Cuando aumenta el tiempo espacial (bajos valores de $WHSV$) aumenta notablemente la cantidad de ciclohexeno formado. Llega un punto en que el rendimiento a ciclohexanona se encuentra cerca de su valor

de equilibrio y las reacciones secundarias ocurren en mayor extensión, observando el aumento del rendimiento a ciclohexeno vs rendimiento a ciclohexanona de la parte derecha de las curvas de la Figura 5.3. Este aumento es más importante en aquellos catalizadores que tenían propiedades ácidas y/o cromo en su composición (C1 y C2). Otras impurezas de deshidratación son la 2-ciclohexilidenciclohexanona y 2-ciclohexilciclohexanona, que se han agrupado para su estudio como la suma de ambas. En la Figura 5.4 se muestra el rendimiento de la suma de ambas impurezas frente al rendimiento a ciclohexanona para cada catalizador y temperatura estudiada.

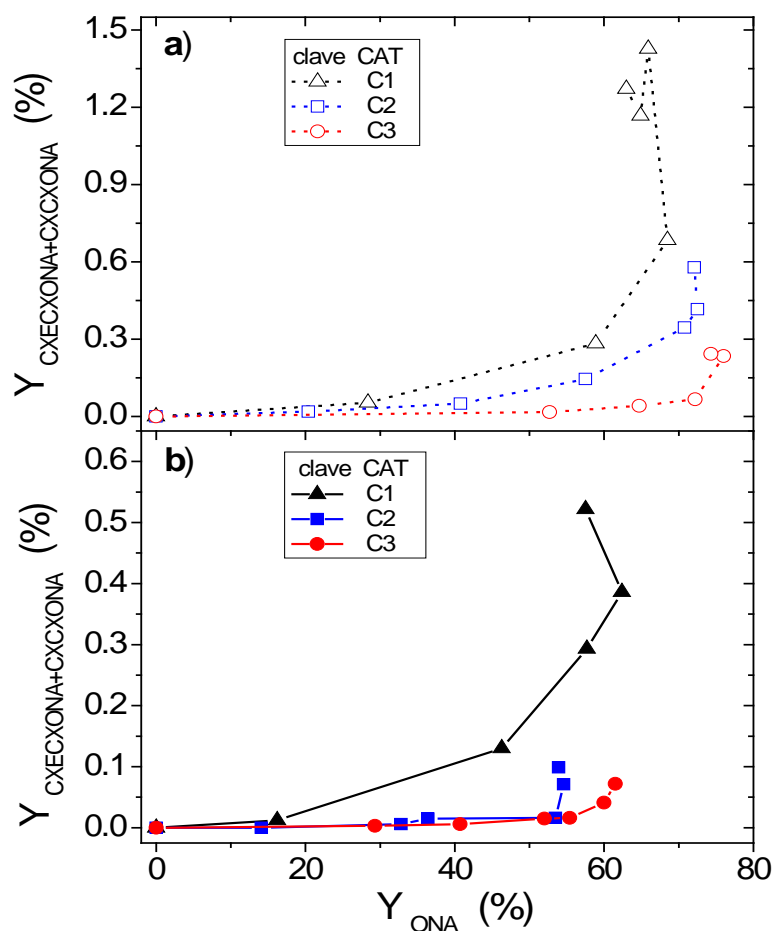


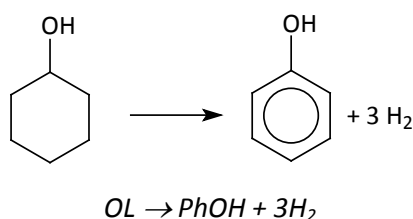
Figura 5.4. Rendimiento a suma de CXENONA y CXCXONA en función del rendimiento a ciclohexanona para cada catalizador a las temperaturas estudiadas, a) 290 °C y b) 250 °C.

Por último, se han agrupado también las impurezas 2-ciclohexilidenciclohexanol y 2-ciclohexilciclohexanol. Los perfiles obtenidos de rendimiento de la suma de ambas fueron muy similares a los mostrados en la Figura 5.4, pero las concentraciones obtenidas mucho menores. Se observa que para los catalizadores C1 y C2 la formación de estas impurezas crece exponencialmente cuando el rendimiento a ciclohexanona se aproxima al equilibrio

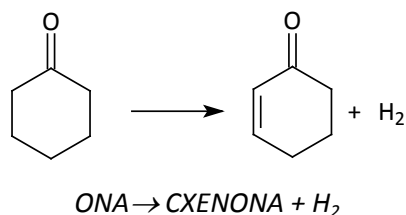
(correspondiente a altos valores de *WHSV*) y cuando el medio de reacción es rico en ciclohexanona e hidrógeno. Por último, cabe mencionar que hay una cierta producción de benceno cuando se alcanzan rendimientos a ciclohexeno significativos, lo que permite suponer que este compuesto aromático procede de la deshidrogenación del ciclohexeno, en una reacción en serie con la producción de ciclohexeno.

5.1.2.4 Impurezas de deshidrogenación

Las impurezas de deshidrogenación identificadas han sido fenol, 2-ciclohexenona y benceno. Frecuentemente en la bibliografía se considera que el fenol procede de la aromatización de ciclohexanol (Mendes y col., 1997; Fridman y col., 2000; Ji y col., 2007):



mientras que la 2-ciclohexenona se forma vía deshidrogenación de la ciclohexanona:



La formación de las anteriores impurezas produce hidrógeno. El hidrógeno total que se genera en el proceso es la suma del formado por deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona y el obtenido con las impurezas de deshidrogenación. Los rendimientos molares a hidrógeno total, a hidrógeno de producido por deshidrogenación de OL a ONA y de hidrógeno producido en la formación de impurezas se han calculado por estequiometría mediante las siguientes expresiones:

$$Y_{H_2}(\%) = \frac{F_{H_2}}{F_{OLo}} \cdot 100 = Y_{ONE} + 2 \cdot Y_{CXENONE} + 3 \cdot Y_{PhOH} + 2 \cdot Y_{BZN} \quad (4)$$

$$Y_{H_2ONA}(\%) = \frac{F_{H_2ONA}}{F_{OLo}} \cdot 100 = Y_{ONE} \quad (5)$$

$$Y_{H_2 imp}(\%) = \frac{F_{H_2 imp}}{F_{OLo}} \cdot 100 = 2 \cdot Y_{CXENONE} + 3 \cdot Y_{PhOH} + 2 \cdot Y_{BZN} \quad (6)$$

La principal impureza de deshidrogenación que se obtiene es el fenol para los tres catalizadores estudiados, ya que se encuentra en concentraciones muy superiores a la 2-ciclohexenona y al benceno.

El rendimiento a fenol en función del rendimiento a ciclohexanona se muestra en la Figura 5.5 para los tres catalizadores estudiados y a ambas temperaturas.

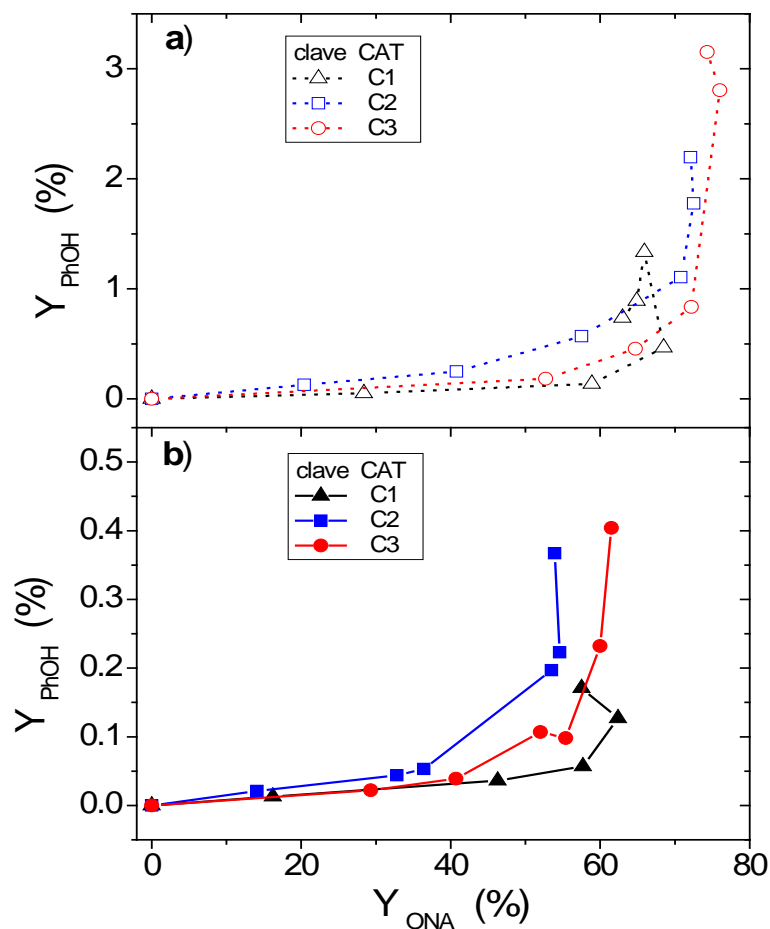
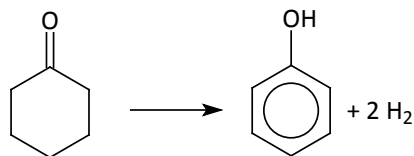


Figura 5.5. Rendimiento a fenol en función del rendimiento a ciclohexanona para cada catalizador a las temperaturas estudiadas, a) 290 °C y b) 250 °C.

Como puede observarse, los perfiles de fenol son muy similares en los tres catalizadores, siendo ligeramente mayores con C3 a 290 °C. Además, prácticamente la velocidad de generación de fenol es baja cuando el rendimiento a ciclohexanona es pequeño (correspondiente a altos valores de $WHSV$); sin embargo, cuando el rendimiento a ciclohexanona es alto y la conversión de OL se aproxima al equilibrio, la concentración de fenol aumenta exponencialmente. Este comportamiento sugiere que el fenol se forma directamente de la ciclohexanona y no directamente del ciclohexanol como se ha formulado previamente en la bibliografía (Mendes y col., 1997; Fridman y col., 2000; Ji y col., 2007):



En la Figura 5.6. se representan los rendimientos a 2-ciclohexenona frente al rendimiento a ciclohexanona para los tres catalizadores y a ambas temperaturas.

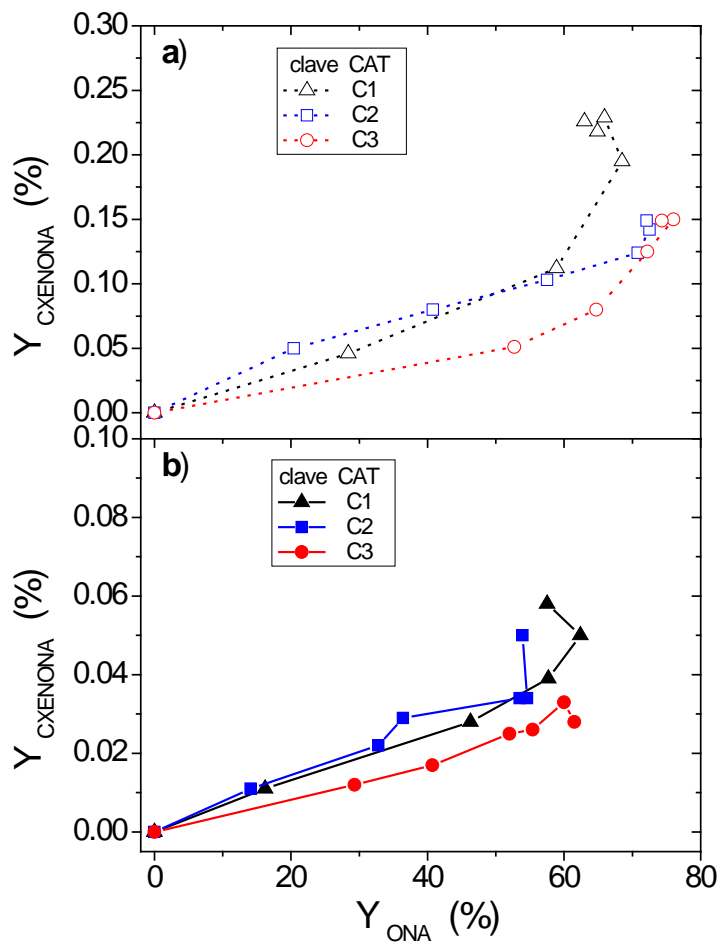


Figura 5.6. Rendimiento a 2-ciclohexenona en función del rendimiento a ciclohexanona para cada catalizador a las temperaturas estudiadas, a) 290 °C y b) 250 °C.

Como muestra la Figura 5.6, los perfiles obtenidos de 2-ciclohexenona son de nuevo muy similares para los tres catalizadores, aunque ligeramente superiores en C1 a 290 °C para bajos valores de WHSV. El rendimiento de esta impureza aumenta conforme lo hace el rendimiento a ciclohexanona, lo que confirma que tiene lugar mediante la deshidrogenación de ciclohexanona como previamente se había formulado. Por otro lado, los perfiles de rendimientos tan similares para los tres catalizadores obtenidos de las Figuras 5.5 y 5.6 señalan

que las especies de cobre Cu^0 y Cu^+ son activas tanto en la deshidrogenación a ciclohexanona, como en la deshidrogenación a impurezas (fenol y 2-ciclohexenona).

Por último, los rendimientos a impurezas de deshidrogenación y de deshidratación para un determinado rendimiento a ONA se ha comparado para los tres catalizadores. Para ello se ha definido la selectividad a impurezas de deshidrogenación como:

$$S_{H_2 \text{ imp}} = \frac{Y_{H_2 \text{ imp}}}{Y_{H_2O}} \tag{7}$$

En la Figura 5.7 se ha representado la selectividad a impurezas de deshidrogenación frente al rendimiento a ciclohexanona para los tres catalizadores y a ambas temperaturas.

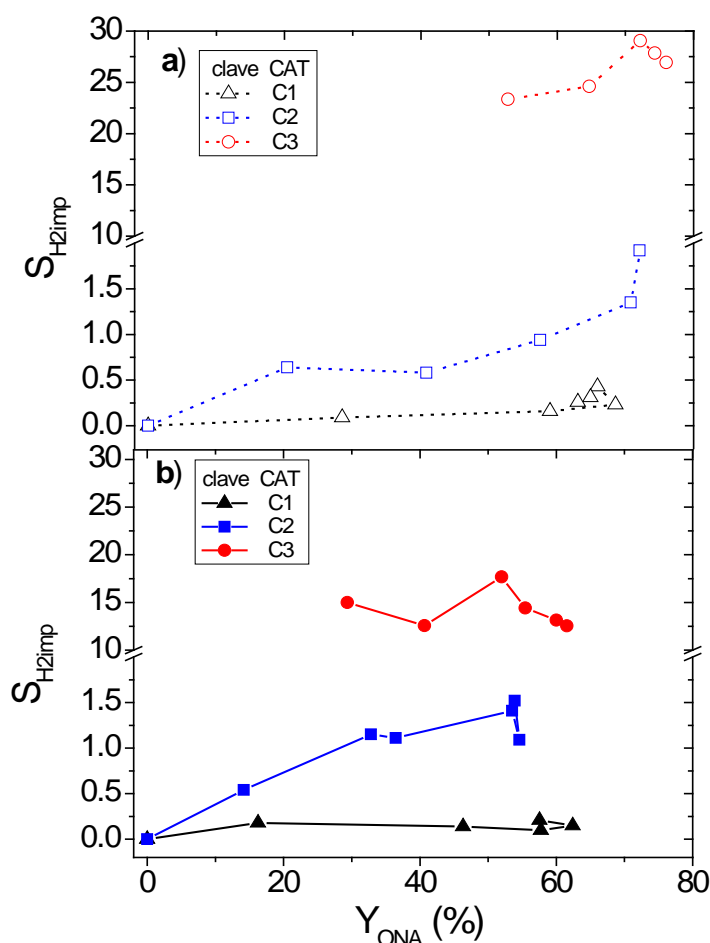


Figura 5.7. Selectividad a hidrógeno de impurezas en función del rendimiento a ciclohexanona para cada catalizador a las temperaturas estudiadas, a) 290 °C y b) 250 °C.

Los resultados indican que el catalizador C3 presenta la mayor selectividad a las impurezas que proceden de deshidrogenación, seguido del catalizador C2, siendo el catalizador C1 el que tiene por el contrario mayor selectividad a la impurezas de deshidratación. En base a esto, los

catalizadores C2 y C3 son seleccionados para los estudios siguientes y se descarta el catalizador C1.

5.2. Selección del catalizador: Estabilidad de los catalizadores con el tiempo de reacción (tos)

En la bibliografía, hay pocos trabajos que estudien la estabilidad de catalizadores de cobre en la deshidrogenación de ciclohexanol. Especialmente relevantes son los trabajos de Cesar y col., (1999) que utilizando Cu-Co/SiO₂ evaluó la estabilidad durante 48 h (LHSV= 1 h⁻¹, T= 250 °C, P= 1 atm), y Fridman y col., (2004) que indicó que sus catalizadores de Cu-Mg y Cu-Zn-Al mantienen su actividad hasta las 170 h (LHSV=1 h⁻¹, T= 280 °C, P= 1 atm).

La estabilidad de los catalizadores C2 y C3 durante la reacción se ha evaluado para tiempos de reacción de hasta 400 h. El catalizador C1 se ha descartado en el apartado anterior debido a que, como se demostró en el punto 5.1, favorece las reacciones de deshidratación y formación de ciclohexeno e impurezas por condensación.

La actividad de los catalizadores con el *tos* se ha evaluado en condiciones lejanas a las de equilibrio, para poder analizar la variación de actividad con mayor precisión. Para ello, se ha utilizado un tiempo de residencia en el reactor suficientemente bajo ($W/F_{OL0} = 35.5 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h/mol}$; $WHSV = 2.98 \text{ h}^{-1}$). La temperatura de operación ha sido de 250 °C. Las condiciones de operación se resumen en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Condiciones de operación.

Parámetros	Valores
P (atm)	1
W (g _{cat})	10
T (°C)	250
Q _L (ml/min)	0.5
LHSV (h ⁻¹)	2.1
Alimentación (% wt.)	95 OL - 5 ONA
tos (h)	400h (C2); 350h(C3)

La conversión de ciclohexanol se ha expresado como:

$$X_{OL}(\%) = \frac{F_{OL0} - F_{OL}}{F_{OL0}} \cdot 100 \quad (8)$$

donde F_{OL} (mol/h) es el caudal molar de ciclohexanol determinado a partir de la composición de las muestras líquidas obtenidas a la salida del reactor después de separar el hidrógeno. Los resultados obtenidos de conversión de ciclohexanol con el avance de la reacción para cada catalizador se muestran en la Figura 5.8.

5.2.1. Caracterización de los catalizadores usados en reacción

Dentro de las posibles causas de desactivación se pueden considerar el envenenamiento del catalizador, la formación de coque, la sinterización o los cambios estructurales.

Con el objetivo de determinar las posibles causas de desactivación y poder establecer las relaciones entre las propiedades fisicoquímicas y la actividad catalítica de los catalizadores C2 y C3 fresco, reducido y usado, así como la posibilidad de la regeneración de los mismos, se han empleado diferentes técnicas de análisis de los catalizadores, que se recogen en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7. Técnicas empleadas en la caracterización de los catalizadores.

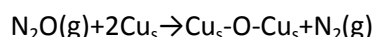
Propiedades físicas	Contenido en carbono	Propiedades químicas
Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ a 77K	Análisis de carbono total (CT)	Quimisorción de N ₂ O
Microscopía electrónica de barrido (SEM)		Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
Resistencia mecánica (dinamometría)	Difracción de rayos X (DRX)	
	Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)	
	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	
	Resonancia magnética nuclear en estado sólido (RMN)	
	Análisis elemental de hidrógeno	

5.2.1.1. Evolución de la dispersión y tamaño de los cristales de Cu con el tos

La desactivación de los catalizadores inducida térmicamente suele deberse a una pérdida de área catalítica superficial debido a un crecimiento de la fase catalítica. En los catalizadores

usados C2 y C3, el área superficial de cobre metal y el tamaño de cristal se examinaron mediante análisis de DRX y quimisorción de N₂O.

El tamaño de cristal del cobre metálico se ha estimado mediante la ecuación de Debye-Scherrer a partir de los difractogramas de los catalizadores reducidos y usados. El área superficial del cobre metal se ha determinado mediante la valoración de la superficie de los catalizadores con N₂O de acuerdo con la siguiente estequiometria:



Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores frescos reducidos y tras ser usados en reacción.

Catalizador	Área superficial Cu, (m ² /g)	Dispersión de Cu ^a , (%)	Superficie cubierta ^b , (-)	Tamaño cristal de Cu ^{c,d} , (nm)	Tamaño cristal de Cu ^e , (nm)	Área superficial BET, (m ² /g)	Volumen de poros, (cm ³ /g)
C2 fresco reducido	12.6	3.00	0.937	34.5	27.2	14	0.049
C2 usado (tos 395 h)	11.4	2.71	0.511	38.2	36.2	22	0.064
C3 fresco reducido	15.3	9.06	0.353	11.4	9.0	43	0.223
C3 usado (tos 349 h)	5.6	3.33	0.151	31.3	24.9	37	0.175

^a Calculado como la relación de átomos de Cu en la superficie con el volumen total de átomos de Cu.

^b Calculado como la división del área superficial de Cu entre el área superficial BET.

^c Calculado como: 6000·(contenido en Cu)/(área superficial de Cu)·(densidad del Cu).

^d Determinado por quimisorción de N₂O.

^e Determinado por DRX.

Como se puede observar en la Tabla 5.8, el catalizador C2 presenta un ligero aumento de su área específica con el *tos*, pero por otro lado la dispersión y el área superficial del cobre metal apenas varían con el tiempo. Por lo tanto, para este catalizador no se produce ningún cambio significativo en su fase cristalina.

En el caso del catalizador C3 el aumento del tamaño del cristal de la especie cobre metal es más acentuado que en el del C2. Además, la dispersión y el área superficial del cobre metal experimentan un descenso significativo. Estos resultados sugieren que hay una cierta sinterización del Cu en el catalizador C3 durante la reacción, con la consecuencia de un aumento en el tamaño del cristal de cobre metal. Por último cabe mencionar que, para ambos catalizadores, los análisis de DRX sugirieron la presencia de depósitos de carbono, debido a

que la relación entre las intensidades de los picos asociados a las fases cristalinas de cobre y de lpicos asociados a especies de carbono disminuyen durante la reacción. La formación de estos depósitos se estudia a continuación.

5.2.1.2. Evolución del contenido en carbono con el tos

El incremento en el contenido en carbono (CT) en los catalizadores C2 y C3 se ha medido con el avance de la reacción. En la Figura 5.8 se muestra la evolución del contenido en carbón con el tiempo de reacción para ambos catalizadores, así como la correspondiente conversión de ciclohexanol.

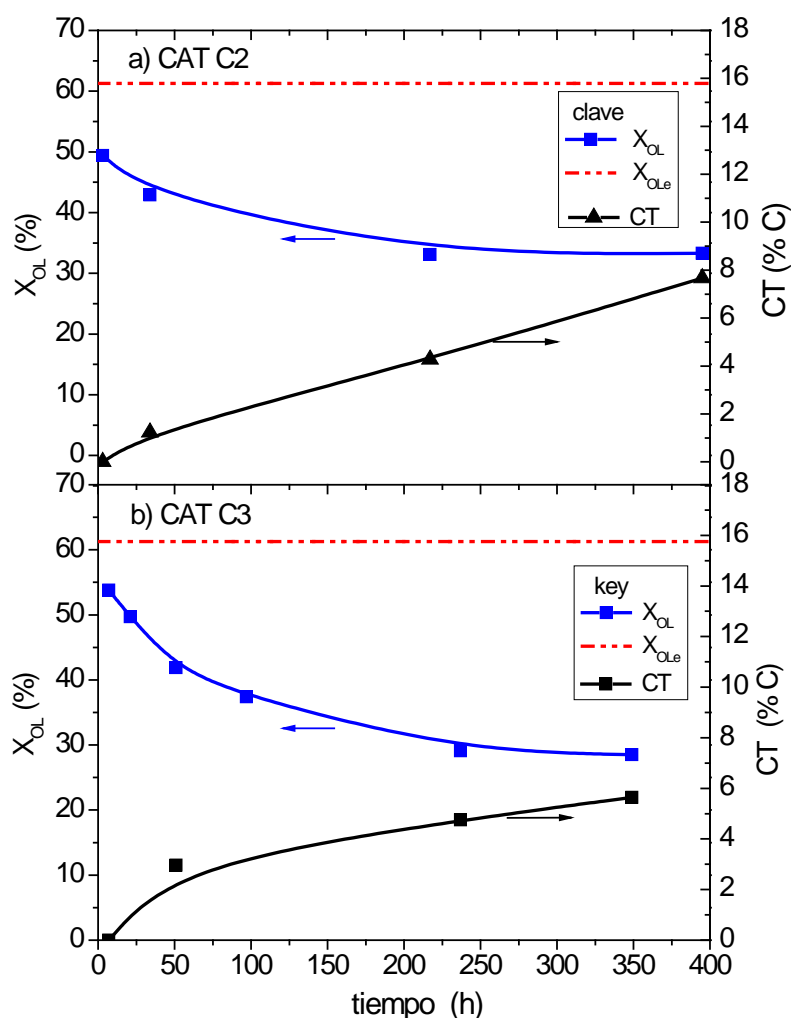


Figura 5.8. Evolución de la conversión de ciclohexanol (X_{OL}) y del incremento del contenido total de carbón (CT) con el tiempo de reacción para los catalizadores C2 (a) y C3 (b). $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $WHSV = 2.98\text{ h}^{-1}$.

En la Figura 5.8 se observa desde el comienzo de la reacción una desactivación para ambos catalizadores, tendiendo la conversión a un valor asintótico a partir de 300 h. Para los tiempos finales de operación utilizados, las conversiones de ciclohexanol de ambos catalizadores se han reducido prácticamente al 50 % respecto a la conversión inicial obtenida. Esta conversión final alcanza un valor constante alrededor del 30 % sobre las 300 h y es ligeramente superior en C2 que en C3. Además los catalizadores muestran una alta selectividad a ciclohexanona en todo el intervalo de tiempo de reacción estudiado (> 97%).

Al analizar el contenido en carbono, se observa que éste se incrementa con el avance de la reacción, alcanzando hasta casi un 8 wt.% en C2 y un 6 wt.% en C3.

Como se observa en la Figura 5.8, en el catalizador C2 el aumento de CT en los tiempos iniciales es simultáneo al descenso de la conversión de ciclohexanol. Sin embargo, mientras que la conversión de OL alcanza un valor asintótico a tiempos mayores de 200 h, parece que la formación de coque sigue creciendo. Esto sugiere que la formación de los nuevos depósitos de carbono no producen efectos significativos en la actividad catalítica. Por el contrario, en C3 ambos parámetros, la conversión y el CT, alcanzan estados pseudo-estacionarios a tiempos similares, lo que sugiere una relación directa entre ambos parámetros.

Estos depósitos de coque se analizaron mediante las técnicas de *FTIR* y *RMN*, identificándose estructuras policíclicas aromáticas. La deposición de coque puede provocar un descenso de la actividad catalítica por la supresión de sitios activos, por el bloqueo del poro del catalizador o por ambos fenómenos.

Por este motivo, la superficie química del catalizador se analizó mediante *XPS* y se observó que para ambos catalizadores tiene lugar un descenso simultáneo de la concentración relativa de cobre y un incremento de la concentración relativa de carbono, lo que sugiere que la deposición de coque tiene lugar preferentemente sobre los sitios activos de cobre. De la misma forma se observó un descenso con el avance de la reacción de las relaciones atómicas superficiales Cu/Cr y Cu/Zn, para C2 y C3 respectivamente. En el caso del C2 esta reducción es más drástica debido al incremento de la concentración relativa de carbono como consecuencia de la mayor formación de coque (cerca del 8 wt.% C).

Los estados de oxidación del cobre también se examinaron mediante XPS. De esta manera se determinó la presencia de las especies Cu^+ y Cu^{2+} , aunque en los espectros obtenidos la

posición del pico $\text{Cu}2p_{3/2}$ no permite una clara distinción entre Cu^{2+} y Cu^0 (Rodríguez y col.,2003). A pesar de esto, los resultados de DRX se han empleado para explicar estos estados de oxidación ya que las muestras no se pasivaron antes de su análisis y, por lo tanto, podría haber tenido lugar cierta oxidación de las muestras. La presencia de Cu^0 determinada por DRX y los resultados obtenidos de alta selectividad a ciclohexanona (>97%) coinciden con lo observado por Wang y col. (2007) en el empleando catalizadores de Cu-Zn-Si.

Además, la deposición de coque en la superficie del catalizador se ha estudiado a través de SEM. En la Figura 5.9 se comparan las micrografías de SEM obtenidas para los dos catalizadores, frescos y usados. Como se puede observar, en ambos catalizadores la formación de coque es no estructurada, en C1 la deposición es heterogénea y en cambio en C2 los depósitos son uniformes.

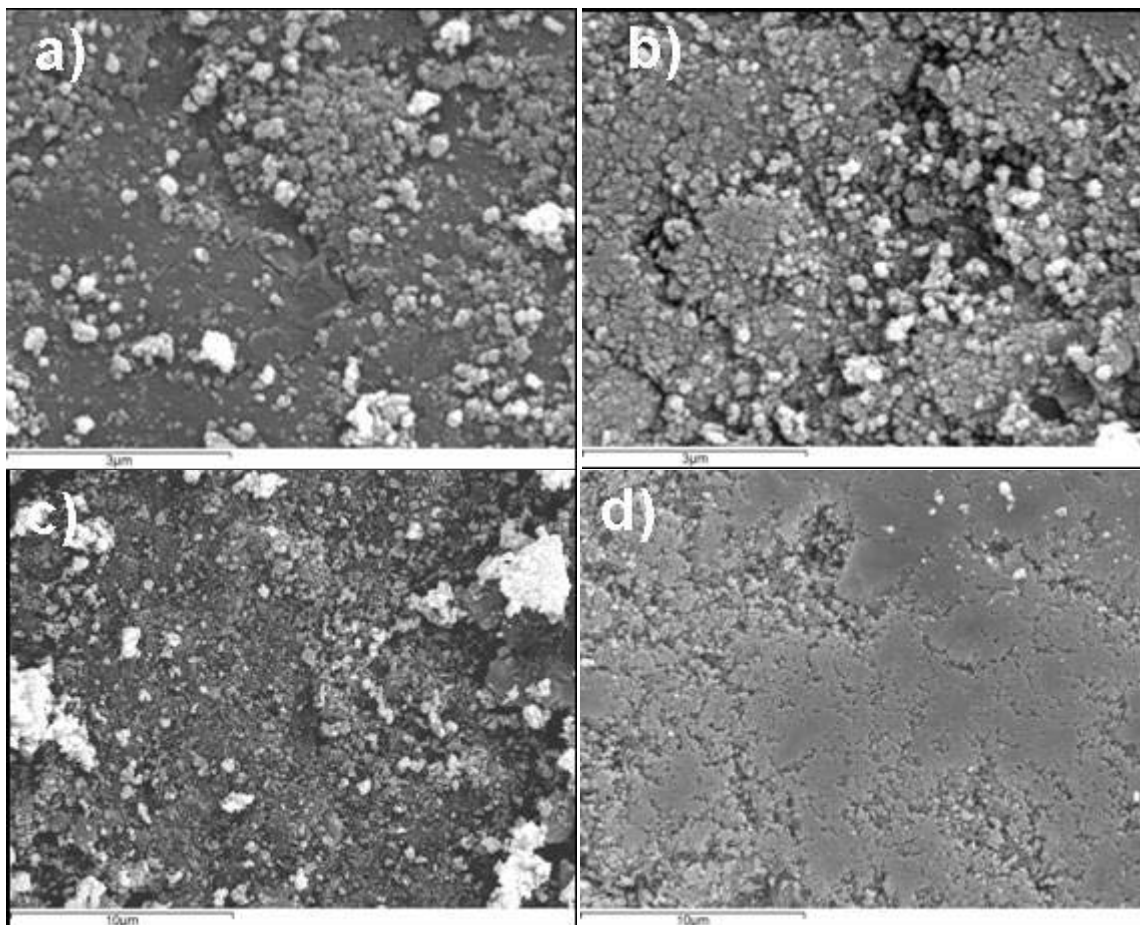


Figura 5.9. Micrografías de SEM de los catalizadores C2 (a) fresco y (b) usado con *tos* de 395 h (b), y C3 (c) fresco y (d) usado con *tos* de 350 h. $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $WHSV = 2.98\text{ h}^{-1}$.

5.2.1.3. Evolución del área superficial y el volumen de poros con el tos

El área superficial BET y volumen de poro se han examinado mediante las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K. Los valores de estos parámetros para ambos catalizadores, frescos y usados, se muestran en la Tabla 5.8.

El catalizador C2 presenta un ligero aumento de su área superficial y su volumen de poro a medida que avanza la reacción. Los datos de las isotermas sugieren que el coque se deposita en los macroporos del catalizador, dando lugar a la formación de microporos y mesoporos. Los depósitos heterogéneos observados mediante SEM implican un aumento de la porosidad y confirman, como sugieren los análisis de XPS, que la deposición tiene lugar sobre las partículas de cobre, disminuyendo el número de centros activos.

Por otro lado, el catalizador C3 presenta una ligera disminución del área superficial BET y del volumen de poro, y los datos de las isotermas indican una reducción de los mesoporos y microporos. Los depósitos uniformes de coque observados por SEM, junto con el aumento de tamaño de cristal de la fase catalítica determinada por DRX, podrían indicar una disminución en el tamaño de poro y, seguidamente, una obstrucción total del mismo haciéndolo inaccesible al reactivo.

5.2.1.4. Pérdida de resistencia mecánica con el tos

La resistencia mecánica de los catalizadores frescos y usados se ha evaluado mediante dinamometría. El catalizador C2 usado (*tos* 395 h) presentó un descenso de casi el 30 % de su resistencia. Además se observó que las rupturas de las tabletas para producir finos y fracturas de las mismas fueron más acentuadas también en C2.

En la Tabla 5.9 se recogen las causas de pérdida de actividad catalítica de C2 y C3. Así, para el catalizador C2 la desactivación está relacionada con la deposición de coque sobre los centros activos del catalizador y con la pérdida de resistencia mecánica con el avance de la reacción. En cambio, para el caso de C3, la formación de depósitos de coque en la superficie del catalizador bloqueando la estructura porosa y el incremento del tamaño de cristal de la fase catalítica podrían ser las principales causas de la desactivación.

Tabla 5.9. Causas asociadas a la perdida catalítica.

Causas de desactivación	CAT C2	CAT C3
Formación de coque	X	X
Sinterización	-	X
Modificación propiedades físicas	X	X
Desgaste	X	-

X = efecto observado.

5.2.1.5. Evolución de las impurezas con el tos

En ambos catalizadores C2 y C3, y en las condiciones de reacción empleadas, la impureza de deshidrogenación que se ha obtenido en mayor cantidad ha sido el fenol, siendo algo superior en C2. La concentración de fenol disminuye conforme lo hace la conversión a ciclohexanol y el rendimiento a ciclohexanona, en cambio su selectividad apenas se ve afectada (para los tiempos de reacción iniciales la selectividades son ligeramente mayores). Además de esta impureza, en el caso del catalizador C2 se generan concentraciones significativas de ciclohexeno y agua procedentes de la deshidratación del ciclohexanol. La selectividad a ciclohexeno tampoco se ve prácticamente modificada durante la reacción. La selectividad del catalizador C2 hacia reacciones de deshidratación y a su vez de condensación (ver apartado 5.1.2.3) podría ser la causa de que genere mayores depósitos de coque al formarse precursores del mismo en estas últimas reacciones.

5.2.1.6. Regeneración de los catalizadores y actividad en reuso

El objetivo de este estudio es analizar si la eliminación de los depósitos de coque que se han formado sobre los dos catalizadores estudiados (C2 con *tos* 395 h y C3 con 350 h, $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $WHSV = 2.98\text{ h}^{-1}$) y la posterior recuperación de la fase catalítica mediante la reducción del catalizador, permiten recuperar la actividad catalítica inicial. Para ello, se ha aplicado un procedimiento de regeneración basado en dos etapas (Marchi y col., 1996), un tratamiento inicial con aire a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 8 h, seguido de una reducción con hidrógeno (100 %) también a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 8 h. Con este tratamiento de regeneración se observaron los siguientes cambios en las propiedades de los catalizadores:

- Contenido en coque: se redujo apreciablemente de 7.67 a 0.47 wt.% para C2 y de 5.64 a 0.11 wt.% para C3
- Área superficial BET: ambos catalizadores recuperaron los valores iniciales (14 para C2 y $43\text{ m}^2/\text{g}$ para C3)

- Tamaño de cristal de la fase catalítica: el catalizador C2 experimentó un ligero incremento de 36.2 hasta 43.5 nm. Por el contrario, C3 apenas sufrió cambios apreciables (un ligero descenso de 24.9 a 21.7 nm).

Tras este proceso, los catalizadores regenerados se emplearon en las mismas condiciones de reacción citadas antes ($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $WHSV = 2.98\text{ h}^{-1}$, alimentando 95% OL y 5% de ONA) durante 50 h. Los resultados obtenidos de conversión de ciclohexanol y de contenido total de carbón durante este periodo se muestran en la Figura 5.10. Para su comparación, en la Figura 5.10 también se incluyen los resultados obtenidos con el catalizador fresco reducido en un intervalo de tiempo similar (Figura 5.8.).

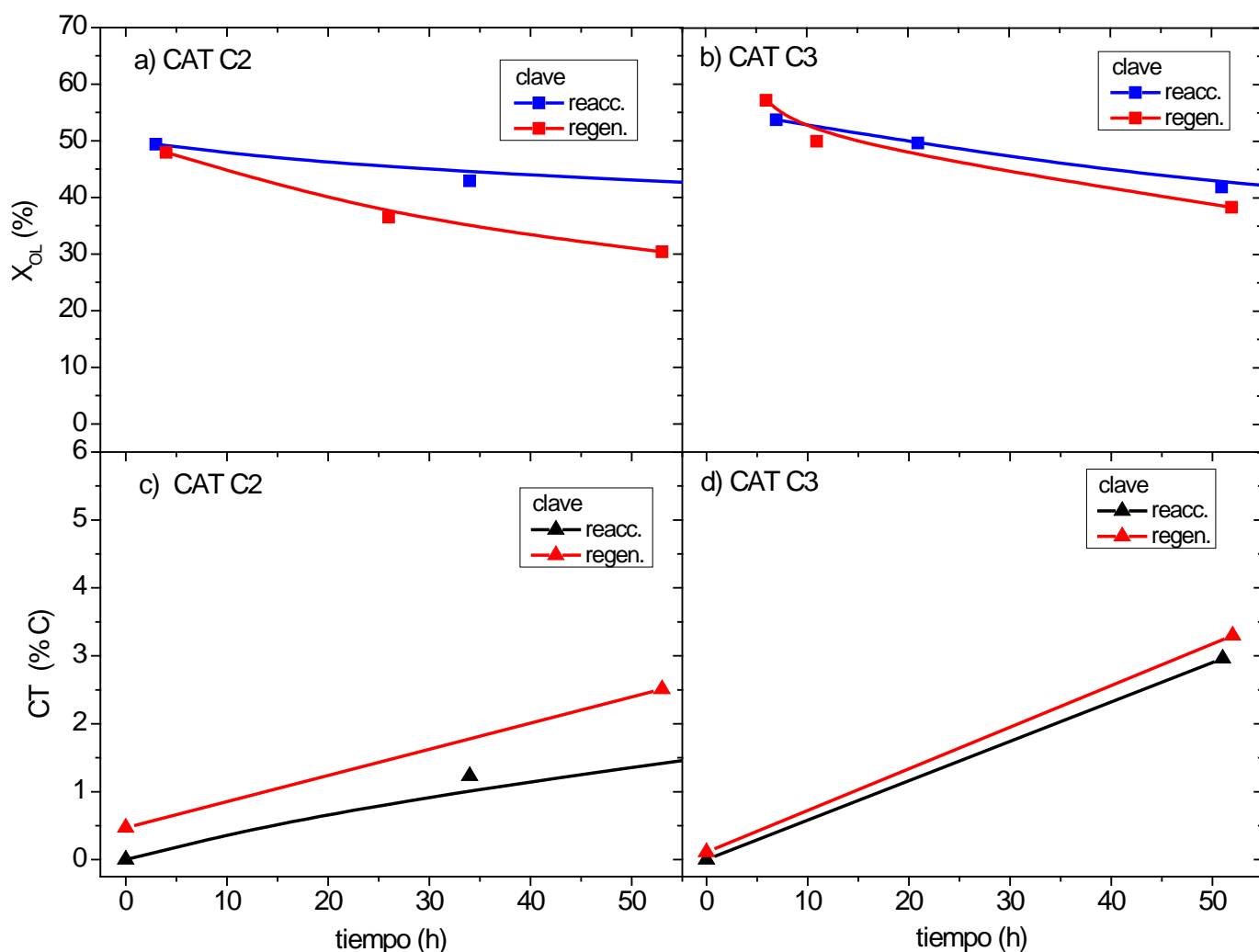


Figura 5.10. Comparación de la evolución de la conversión de ciclohexanol (X_{OL}) para a) C2 y b) C3 y del contenido total de carbón (CT) para c) C2 y d) C3 con el tiempo de reacción antes y después de la regeneración. $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $WHSV = 2.98\text{ h}^{-1}$.

Como se puede observar en la Figura 5.10, la actividad catalítica del catalizador C2 regenerado decae más rápidamente que en el fresco a pesar de que se han eliminado los depósitos de coque. Por otro lado, la velocidad de formación de nuevos depósitos de coque es mayor que en cuando se empleaba el catalizador C2 fresco. Por lo tanto, se concluye que el proceso de regeneración no ha sido adecuado.

En el caso del catalizador C3 regenerado, éste exhibe una actividad muy similar al catalizador fresco, a pesar de que tamaño de cristal de la fase catalítica es considerablemente superior (21.7 en el regenerado frente a 9 nm en el fresco). El mismo comportamiento se observa en la formación de coque, donde se alcanzan prácticamente los mismos valores de CT, alrededor del 3 wt.%, en el intervalo de tiempo de reacción estudiado. Por lo tanto, se puede concluir que la regeneración en este caso es satisfactoria y además estos resultados confirman que el coque es el responsable de la desactivación del catalizador, ya que al eliminar los depósitos de coque, el catalizador recupera casi toda su actividad inicial. Así, el efecto de la sinterización en la pérdida de actividad puede considerarse mucho menor que el efecto de la formación de coque. Esta relación entre la pérdida de actividad catalítica y la formación de coque se tendrá en cuenta en el planteamiento posterior del modelo cinético de desactivación.

5.3. Modelo cinético de la reacción principal

Con el catalizador C3 (Cu-Zn) se han obtenido los mejores resultados de actividad catalítica, de selectividad a ciclohexanona y de estabilidad con el avance de la reacción, además de una satisfactoria regeneración del catalizador y, por lo tanto, se ha elegido este catalizador para realizar el estudio cinético del proceso de deshidrogenación de ciclohexanol.

La reacción de deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona en fase gas se ha llevado a cabo en un reactor continuo de lecho fijo y a presión atmosférica, como se ha descrito en el apartado experimental 3. En la Tabla 5.12 se muestran los experimentos realizados y las condiciones de operación en cada uno de ellos. Los experimentos se han realizado por duplicado obteniendo diferencias inferiores al 5 % entre ellos. Para la simulación del proceso se han empleado valores promedio.

Tabla 5.12. Experimentos realizados en el estudio cinético de la reacción principal. $W=10 \text{ g}_{\text{cat}}$.
 $P = 1 \text{ atm}$.

Exp.	$T, ^\circ\text{C}$	$y_{O_{L0}}$	$y_{O_{NA0}}$	y_{H_2O}	$W/Q_L, \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}/\text{kg}$
1	290	0.95	0.05	0	0, 102, 177, 355, 496, 633, 1013, 1364, 1773
2	250	0.95	0.05	0	0, 102, 177, 355, 496, 633, 771, 1013, 1364, 1773
3	220	0.95	0.05	0	0, 102, 177, 355, 496, 771, 1013, 1364, 1773

En la Figura 5.11 se muestran las concentraciones experimentales de ciclohexanona obtenidas (como símbolos) en función de las diferentes relaciones de W/Q_L para los experimentos 1-3 mostrados en la Tabla 5.10.

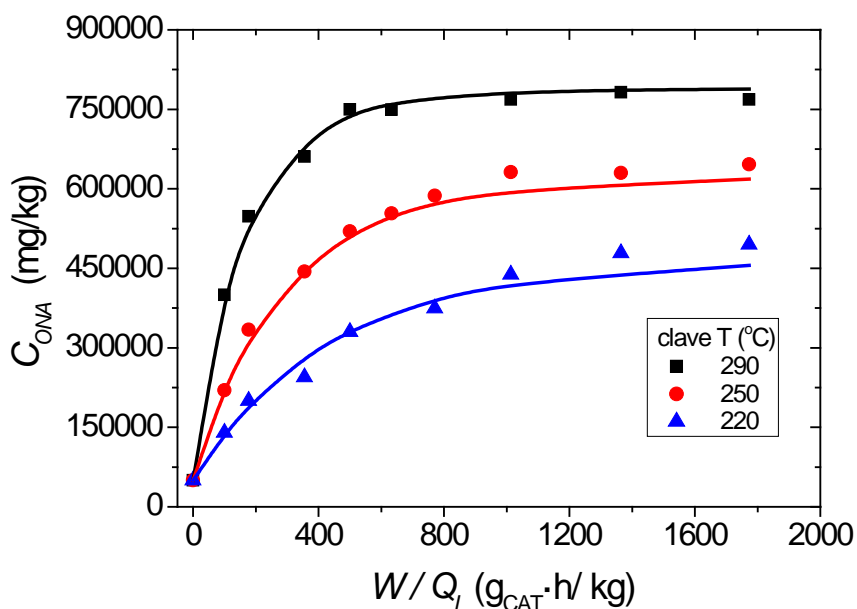


Figura 5.11. Concentración de ciclohexanona vs. W/Q_L a las diferentes temperaturas estudiadas. Símbolos: valores experimentales (experimentos 1-3 en Tabla 5.10, $y_{O_{L0}}=0.95$, $y_{O_{NE0}}=0.05$, $y_{H_2O}=0$). Líneas: valores estimados por el modelo M1.

Como se observa en la Figura 5.11, a W/Q_L suficientemente altos se alcanza un equilibrio que depende de la temperatura. En los siguientes puntos se estudia el equilibrio termodinámico y se lleva a cabo el análisis cinético de la producción de ciclohexanona.

La ausencia de limitaciones al transporte interno y externo se comprobó a 290°C y W/Q_L de 220 $g_{cat}\cdot h/kg$, variando el tamaño de partícula entre 1 y 3 mm y el caudal de líquido entre 0.8 y 0.2 mL/min, manteniendo constante la composición de entrada al reactor.

5.3.1. Estudio termodinámico de la reacción principal

5.3.1.1. Cálculo de la entalpía de reacción

La variación de entalpía de la reacción de deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona en condiciones estándar se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta H_r^0 = \sum_i v_i \cdot \Delta H_{fi}^0 = 60.1 \frac{kJ}{mol} \quad (8)$$

donde v_i es el coeficiente estequiométrico del compuesto i . En la Tabla 5.13 se muestran las entalpías y entropías estándar de formación de cada compuesto y los calores específicos en función de la temperatura. Como se puede observar, la reacción es altamente endotérmica, por lo que la constante de equilibrio aumentará al hacerle la temperatura.

Tabla 5.13. Parámetros termodinámicos usados para la estimación de la constante de equilibrio.

Compuesto	ΔH_f^0 , (J/mol)	ΔS^0 , (J/mol·K)	C_p , (J/mol·K)
Ciclohexanol	-286200*	353.00**	$C_p = -2.215 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 0.6046 \cdot T - 34.14$ ***
Ciclohexanona	-226100*	335.53**	$C_p = -2.467 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 0.5917 \cdot T - 41.55$ ***
Hidrógeno	0*	130.68*	$C_p = -8.768 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 3.703 \cdot 10^{-4} \cdot T - 29.30$ ***

* NIST.

** [19]

*** Modelo termodinámico NRTL (usando el simulador comercial Aspen Plus).

5.3.1.2. Cálculo de la constante de equilibrio

La constante de equilibrio K_e de la reacción de deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona es únicamente función de la temperatura y se estima mediante la siguiente expresión:

$$K_e = \exp\left(\frac{-\Delta G_j}{RT}\right) \quad (10)$$

donde ΔG_j es la variación de energía estándar libre de Gibbs de la reacción principal, que se calcula a partir de la entalpía de formación y de la entropía del compuesto i mediante las siguientes expresiones:

$$\Delta G_j = \sum_i v_i \cdot \Delta H_{fi} - T \cdot (\sum_i v_i \cdot \Delta S_i) \quad (11)$$

$$\Delta H_{fi} = \Delta H_{fi}^0 + \int_{T_0}^T C_{p_i} \cdot dT \quad (12)$$

$$\Delta S_i = \Delta S_i^0 + \int_{T_0}^T \frac{cp_i}{T} \cdot dT \quad (13)$$

Una vez calculada la energía libre de Gibbs se obtienen los valores de la constante de equilibrio. Estos valores estimados presentan la siguiente dependencia con la temperatura:

$$K_e = \exp\left(13.91 - \frac{7515}{T}\right) \quad (14)$$

5.3.1.3. Cálculo de la conversión de equilibrio

La constante de equilibrio K_e de la reacción de deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona en fase gas, cuando ésta se asume como gas ideal, se expresa como:

$$K_e = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\sum i v_{i,j}} \cdot \prod_{i=1}^C (y_i)^{v_i} \quad (15)$$

donde P_0 es la presión estándar e y_i es la fracción molar. De manera que:

$$K_e = \frac{y_{ONA} \cdot y_{H_2}}{y_{OL}} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (16)$$

Las fracciones molares en el equilibrio se relacionan con la conversión de equilibrio (X_{OLe}):

$$y_{OL} = \frac{y_{OLo} \cdot (1 - X_{OLe})}{(1 + \varepsilon_{OL} \cdot X_{OLe})} \quad (17)$$

$$y_{ONA} = \frac{y_{ONAO} + y_{OLO} \cdot X_{OLe}}{(1 + \varepsilon_{OL} \cdot X_{OLe})} \quad (18)$$

$$y_{H_2} = \frac{y_{H_2o} + y_{OLO} \cdot X_{OLe}}{(1 + \varepsilon_{OL} \cdot X_{OLe})} \quad (19)$$

$$\varepsilon_{OL} = y_{OLO} \quad (20)$$

sustituyendo y simplificando:

$$K_e = \frac{(y_{ONAO} + y_{OLO} \cdot X_{OLe}) \cdot (y_{H_2o} + y_{OLO} \cdot X_{OLe})}{(1 + y_{OLO} \cdot X_{OLe}) \cdot (y_{OLO} \cdot (1 - X_{OLe}))} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (21)$$

En la Figura 5.12 se muestran las curvas de equilibrio obtenidas para la conversión de ciclohexanol a ciclohexanona como función de la presión (a) y de la fracción molar inicial de ciclohexanol (b), respectivamente, usando las ecuaciones (14) y (21) en el intervalo de temperaturas de 200-300 °C.

Como era de esperar, la reacción de deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona se encuentra desfavorecida por el aumento de la presión.

Una vez que se alcanza el equilibrio en los experimentos 1 a3 (valores de W/Q_L de 1364 y 1773 $g_{cat}\cdot h/kg$), la constante de equilibrio también puede determinarse experimentalmente mediante la ecuación (16). Los valores experimentales de la constante de equilibrio usando la ecuación (16) y los estimados mediante la ecuación (14) se comparan en la Figura 5.13. Como se puede observar, la ecuación (14) precice adecuadamente los datos experimentales.

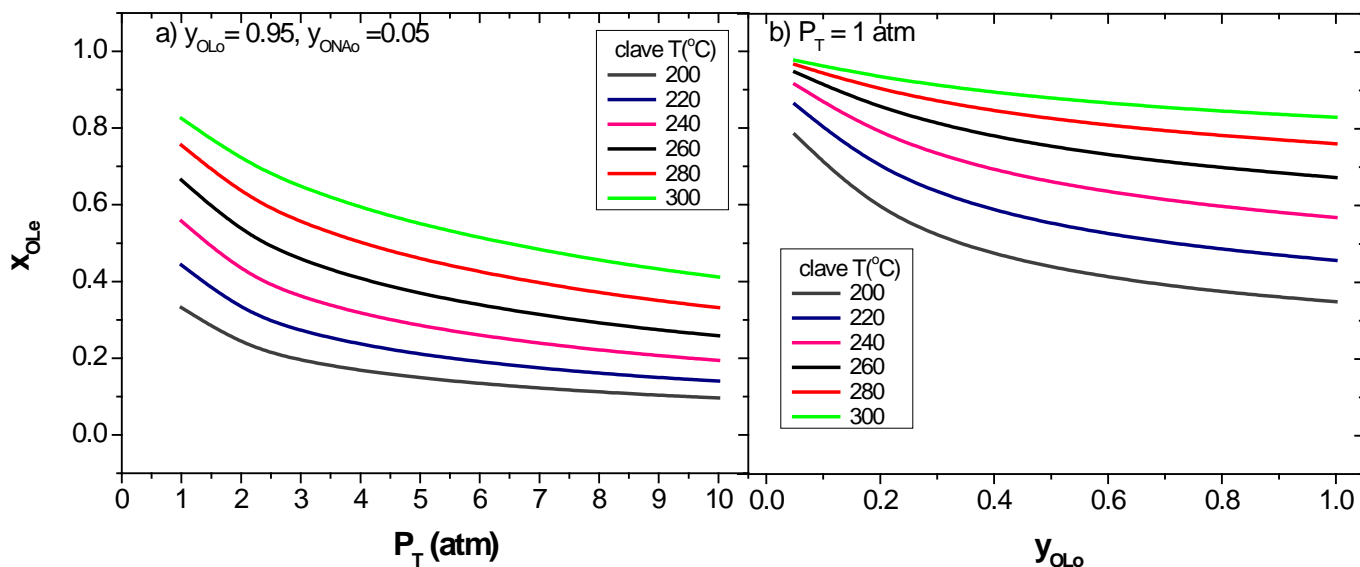


Figura 5.12. Conversión de equilibrio de ciclohexanol a ciclohexanona a) en función de la presión total y b) de la fracción molar inicial de ciclohexanol.

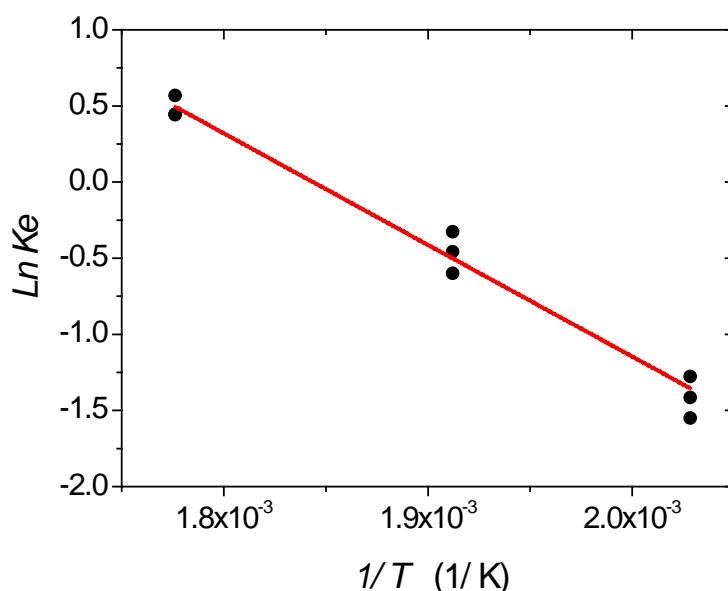


Figura 5.13. $\ln K_e$ vs. $1/T$ para la deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona. Símbolos: valores experimentales (experimentos 1-3 en Tabla 5.10). Línea: valores simulados con la ecuación (14).

5.3.2. Modelo cinético de la reacción principal

De acuerdo con la bibliografía (Morita y col., 1970; Athappan y Srivastava, 1980; Orizarsky y col., 1981; R Rovskii y col., 1981; Gut y Jaeger, 1982; Zhang y col., 2002), se han considerado tres ecuaciones cinéticas basadas en modelos tipo Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson, las cuales se muestran en la Tabla 5.14. Como se puede observar, el modelo M1 considera que el hidrógeno no se adsorbe. Por otro lado, en el modelo M2 el hidrógeno se adsorbe sin que se produzca su disociación, y el modelo M3 asume su disociación. La dependencia de la constante cinética y de las constantes de adsorción con la temperatura se ha expresado en términos de la ecuación de Arrhenius.

Tabla 5.14. Modelos propuestos para la deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona.

Modelo	Ecuación cinética ^a	SQR ^b	σ_{st}
M1	$r_1 = \frac{k_1 \cdot \left[P_{OL} - \frac{P_{H2} \cdot P_{ONE}}{K_e} \right]}{1 + K_{OL} \cdot P_{OL} + K_{ONE} \cdot P_{ONE}}$	$8.10 \cdot 10^9$	$1.88 \cdot 10^{-4}$
M2	$r_1 = \frac{k_1 \cdot \left[P_{OL} - \frac{P_{H2} \cdot P_{ONE}}{K_e} \right]}{(1 + K_{OL} \cdot P_{OL} + K_{ONE} \cdot P_{ONE} + K_{H2} \cdot P_{H2})^2}$	$8.11 \cdot 10^9$	$2.01 \cdot 10^{-4}$
M3	$r_1 = \frac{k_1 \cdot \left[P_{OL} - \frac{P_{H2} \cdot P_{ONE}}{K_e} \right]}{(1 + K_{OL} \cdot P_{OL} + K_{ONE} \cdot P_{ONE} + K'_{H2} \cdot \sqrt{P_{H2}})^2}$	$8.12 \cdot 10^9$	$2.12 \cdot 10^{-4}$

^a $k_1 = k_{01} \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right); K_i = K_{0i} \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right)$

^b para la concentración de ciclohexanona.

El modelo cinético se ha discriminado mediante el ajuste de los valores experimentales de concentración de ciclohexanona (C_{ONA}) a los diferentes tiempos de residencia (W/Q_L). Para ello, se plantea el balance de materia de ciclohexanol en el reactor de lecho fijo asumiendo flujo pistón:

$$dF_{OL} = R_{OL} \cdot dW \tag{22}$$

$$F_{OL} = \left(\frac{C_{OL}}{M_{OL}}\right) \cdot Q_L \tag{23}$$

$$\frac{d\left(\frac{C_{OL}}{M_{OL}}\right)}{d\left(\frac{W}{Q_L}\right)} = R_{OL} \tag{24}$$

donde $F_{OL}, R_{OL}, C_{OL}, M_{OL}$ y Q_L son el flujo másico de ciclohexanol (mmol/h), la velocidad de producción de ciclohexanol (mmol/g_{cat}·h), la concentración de ciclohexanol (mg/kg), el peso molecular (mg/mol) y el flujo másico total (kg/h), respectivamente.

Se puede asumir que las velocidades de producción de los compuestos son iguales a la velocidad de reacción r , ya que las impurezas obtenidas son inferiores al 4 % de la conversión de ciclohexanol:

$$r_1 = -R_{OL} = R_{ONA} = R_{H_2} \quad (25)$$

$$r_1 = -\frac{d\left(\frac{C_{OL}}{M_{OL}}\right)}{d\left(\frac{W}{Q_L}\right)} = \frac{d\left(\frac{C_{ONA}}{M_{ONA}}\right)}{d\left(\frac{W}{Q_L}\right)} = \frac{d\left(\frac{C_{H_2}}{M_{H_2}}\right)}{d\left(\frac{W}{Q_L}\right)} \quad (26)$$

Por el mismo motivo, para el rendimiento a ciclohexanona y la conversión de ciclohexanol se obtuvieron prácticamente los mismos valores. Por tanto:

$$Y_{ONA} = \frac{C_{ONA} - C_{ONAo}}{C_{OLO}} \cong X_{OL} \quad (27)$$

Las presiones parciales de ciclohexanol, ciclohexanona e hidrógeno incluidas en los modelos cinéticos propuestos en la Tabla 5.14 se han calculado por estequiometría a partir de las ecuaciones siguientes:

$$P_{OL} = \frac{P_{OLO} \cdot (1 - X_{OL})}{1 + y_{OLO} \cdot X_{OL}} \quad (28)$$

$$P_{ONE} = \frac{P_{ONEo} + P_{OLO} \cdot X_{OL}}{1 + y_{OLO} \cdot X_{OL}} \quad (29)$$

$$P_{H_2} = \frac{P_{H_2o} + P_{OLO} \cdot X_{OL}}{1 + y_{OLO} \cdot X_{OL}} \quad (30)$$

La concentración de ciclohexanona en función de W/Q_L se obtiene por integración de la ecuación (26):

$$C_{ONE} = C_{ONEo} + M_{ONE} \int_0^{W/Q_L} r_1 \cdot d\left(\frac{W}{Q_L}\right) \quad (31)$$

de manera que los valores obtenidos de concentración de ciclohexanona (mg/kg) para los diferentes W/Q_L (g_{cat}·h/kg) se han ajustado a la ecuación (31) por sustitución de las velocidades de reacción, con las presiones parciales de los compuestos calculadas por estequiometría a partir de la conversión de ciclohexanol, ecuaciones (28)-(30).

Para el ajuste de los datos experimentales se ha empleado una regresión no lineal (algoritmo de Marquardt), que minimiza la suma de residuos al cuadrado entre los datos experimentales y

los simulados. La suma de los residuos al cuadrado y la desviación estándar se han incluido también en la Tabla 5.14 para cada modelo. En los tres casos se han obtenido valores muy similares, aunque es ligeramente inferior para M1. Por otro lado se ha observado que las constantes de adsorción de los modelos propuestos no varían significativamente con la temperatura en el rango estudiado, tal y como describen Zhang y col. (2002). Las pequeñas diferencias obtenidas entre los tres modelos pueden deberse a que la constante de adsorción del hidrógeno en los modelos M2 y M3 es baja en comparación con las obtenidas para el ciclohexanol y la ciclohexanona. Esta baja adsorción del hidrógeno sobre los catalizadores de cobre coincide con lo observado en la bibliografía (Orizarsky y col., 1981). Por lo tanto, se ha seleccionado el modelo M1 para describir el comportamiento de la reacción principal:

$$r_1 = \frac{\exp\left(16.96 - \frac{6896}{T}\right) \cdot \left[P_{OL} - \frac{P_{H_2} \cdot P_{ONE}}{\exp\left(13.91 - \frac{7515}{T}\right)} \right]}{1 + 0.864 \cdot P_{OL} + 1.610 \cdot P_{ONE}} \quad (32)$$

En la Figura 5.11. se muestran las concentraciones de ciclohexanona experimental y estimada mediante las ecuaciones (31) y (32), en función de W/Q_L .

Para comprobar la validez del modelo cinético de la reacción principal se ha realizado una serie de experimentos adicionales a altas presiones parciales de hidrógeno ($T= 290$ °C, $y_{O_L}=0.47$, $y_{ONE_0}=0.03$, $y_{H_2O}=0.50$, $W/Q_L = 71, 177$ y 771 g_{cat}·h/kg). Los resultados obtenidos de concentración de ciclohexanona experimental y estimada mediante las ecuaciones (31) y (32), en función de W/Q_L , se muestran en la Figura 5.14. Como puede observarse, los valores experimentales y simulados son bastantes similares, confirmando la hipótesis de baja adsorción de hidrógeno considerada en el modelo M1.

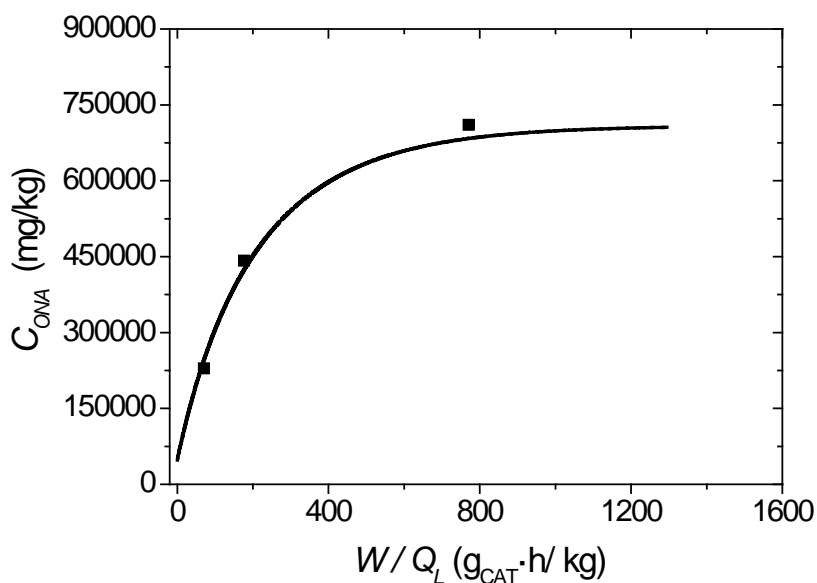


Figura 5.14. Concentración de ciclohexanona vs W/Q_L ($T = 290$ °C, $y_{OLO} = 0.47$, $y_{ONEo} = 0.03$, $y_{H2o} = 0.50$). Símbolos: valores experimentales. Líneas: valores simulados por el modelo M1.

5.4. Modelo cinético de la formación de fenol

El fenol es la impureza principal generada con el catalizador de Cu-Zn. Como se ha comentado en la introducción (apartado 1.2.2.), algunos autores proponen que el fenol se forma vía aromatización de ciclohexanol (Mendes y col., 1997; Fridman y Davydov, 2000; Ji y col., 2007). Sin embargo, otros autores señalan que puede producirse simultáneamente a partir del ciclohexanol y de la ciclohexanona (Tététyi y Páal, 2002; Fridman y Davydov, 2002).

Como se ha comentado previamente en el apartado 5.1, la velocidad de formación de fenol es muy baja cuando hay poca ciclohexanona en el medio. Esta velocidad aumenta al aumentar la concentración de la cetona, siendo este aumento exponencial cuando los valores de la conversión de ciclohexanol a ciclohexanona se acercan a los de equilibrio. Estos hechos sugiere que el fenol se forma directamente de la ciclohexanona. Sin embargo, no se descartado a priori la posibilidad de que el fenol proceda del ciclohexanol, por lo que en este trabajo se planteando esquemas de reacción (S1 y S2) para la formación de fenol que se muestran en la Tabla 5.15. En esta tabla se indican también las ecuaciones cinéticas propuestas para la formación de fenol. Hay que indicar que hasta el momento no se han

publicado estudios sobre la cinética de la formación de fenol como impureza en el proceso de deshidrogenación de ciclohexanol.

Tabla 5.15. Esquemas de reacción de la formación de fenol, ecuaciones cinéticas y relación entre velocidades de producción de fenol y de reacción.

Esquema S1	Esquema S2
$r_1: OL \leftrightarrow ONA + H_2$	$r_1: OL \leftrightarrow ONA + H_2$
$r_2: ONA \rightarrow PhOH + 2 H_2$	$r_3: OL \rightarrow PhOH + 3 H_2$
$r_2 = \frac{k_2 \cdot P_{ONA}}{1 + 0.864 \cdot P_{OL} + 1.610 \cdot P_{ONA}}$	$r_3 = \frac{k_3 \cdot P_{OL}}{1 + 0.864 \cdot P_{OL} + 1.610 \cdot P_{ONA}}$
$R_{PhOH} = r_2$	$R_{PhOH} = r_3$

* Constantes cinéticas expresadas con la ecuación de Arrhenius: $k_j = k_{0j} \exp\left(-\frac{E_{aj}}{RT}\right)$

Como se puede observar en la Tabla 5.15, las ecuaciones cinéticas r_2 y r_3 no incluyen las reacciones inversas debido a que las concentraciones de fenol obtenidas son muy pequeñas en comparación con las de ciclohexanol y ciclohexanona, y a que los valores estimados de las respectivas constantes de equilibrio fueron muy altas. De la misma forma, y dada la baja concentración de fenol en relación a la de ONA y OL, se ha considerado sólo el término de adsorción de la reacción principal.

Las concentraciones obtenidas de fenol (mg/kg) en función del W/Q_L ($g_{cat} \cdot h/kg$) se han ajustado de acuerdo con la siguiente expresión:

$$C_{PhOH} = M_{PhOH} \int_0^{W/Q_L} R_{PhOH} \cdot d\left(\frac{W}{Q_L}\right) \quad (33)$$

La velocidad de producción de fenol, R_{PhOH} , se ha sustituido por las velocidades de reacción r_2 y r_3 mostradas en la Tabla 5.15 y se ha empleado el mismo procedimiento descrito en el apartado anterior. Las concentraciones de OL, ONA e H_2 con W/Q_L pueden predecirse mediante las ecuaciones (26) a (32) y únicamente se han ajustado los valores de fenol para conseguir un valor más coherente estadísticamente para la constante cinética de formación de fenol.

Los valores de concentración de fenol experimental (símbolos) y simuladas (líneas) por la ecuación (33), utilizando las ecuaciones cinéticas de los esquemas S1 y S2 (Tabla 5.15), se muestran en la Figura 5.15.

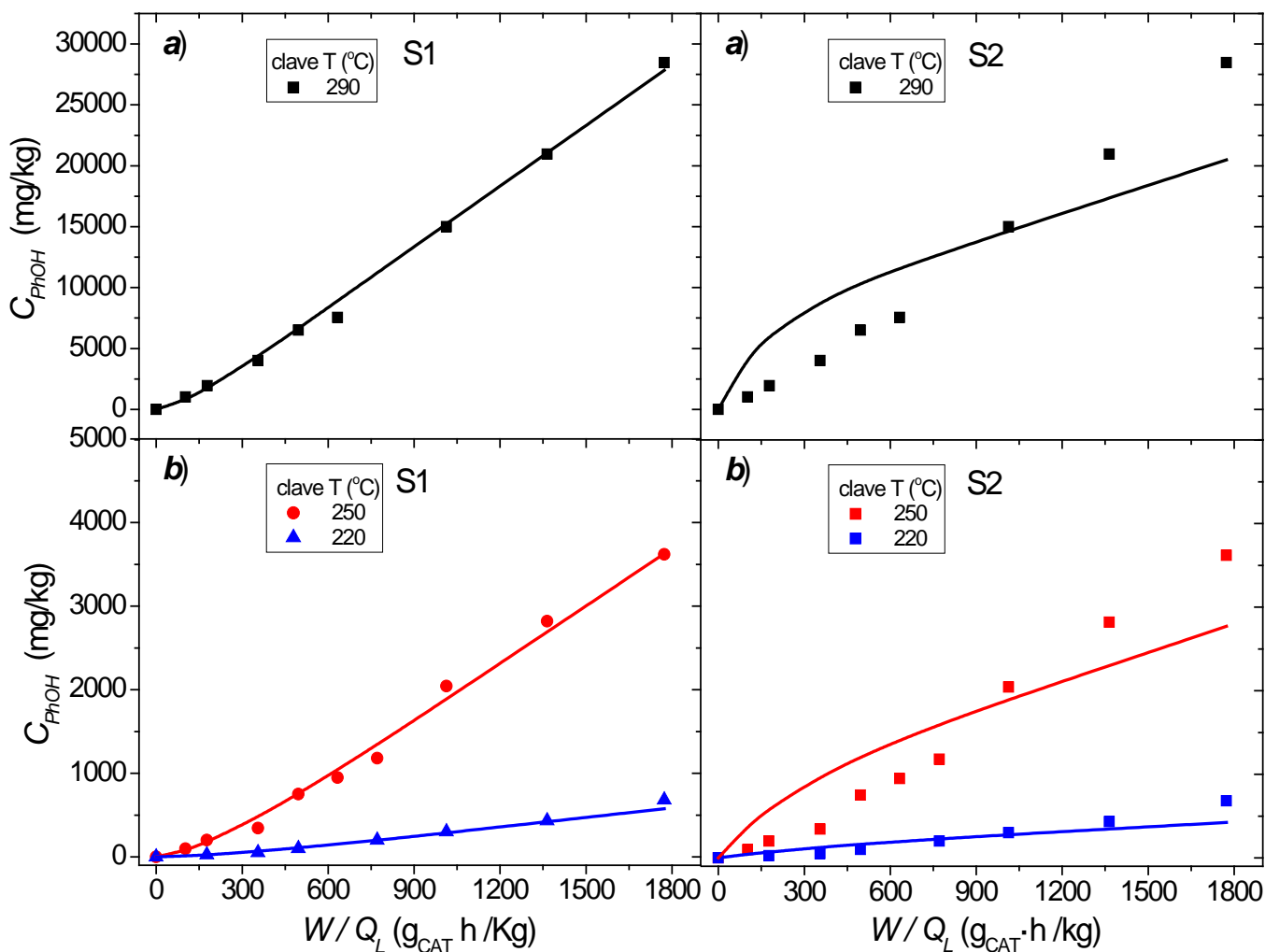
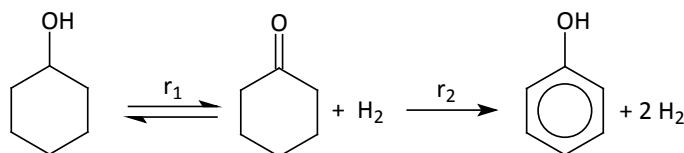


Figura 5.15. Concentración de fenol vs W/Q_L a las diferentes temperaturas estudiadas. Símbolos: valores experimentales (experimentos 1-3 en Tabla 5.10, $y_{O_2}=0.95$, $y_{O_2E_0}=0.05$, $y_{H_2O}=0$). Líneas: simulados por los esquemas propuestos S1 y S2.

La Figura 5.15 muestra que el esquema S1 presenta un notable mejor ajuste de los datos experimentales, por lo tanto se puede concluir el fenol se obtiene principalmente de la ciclohexanona:



y la velocidad de formación de esta impureza puede expresarse como:

$$R_{PhOH} = r_2 = \frac{\exp\left(23.69 - \frac{13661}{T}\right) P_{ONA}}{1 + 0.864 \cdot P_{OL} + 1.610 \cdot P_{ONA}} \quad (34)$$

Para comprobar la validez de la ecuación cinética r_2 se realizaron una serie de experimentos adicionales alimentando únicamente ciclohexanona al reactor ($T= 290\text{ }^{\circ}\text{C}$, $y_{OLO}=0$, $y_{ONA0}=1$, $y_{H2O}=0$, $W/Q_L = 177, 771$ y $1612\text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}/\text{kg}$). En estos experimentos, donde se obtuvieron conversiones de ciclohexanona menores del 3 %, los valores de concentración de fenol experimental y estimados mediante las ecuaciones (33) y (34), en función de las diferentes relaciones de W/Q_L se muestran en la Figura 5.16. Como se observa, el buen acuerdo obtenido entre valores experimentales y simulados confirma la hipótesis de que el fenol se produce a partir de la ciclohexanona (esquema S1).

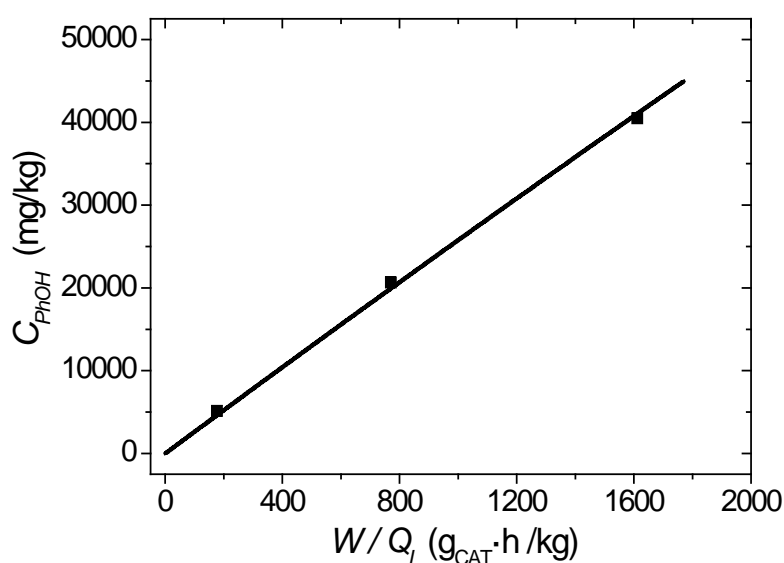


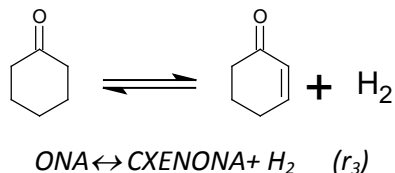
Figura 5.16. Concentración de fenol vs W/Q_L ($T = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$, $y_{OLO} = 0$, $y_{ONA0} = 1$, $y_{H2O} = 0$). Símbolos: valores experimentales. Líneas: valores simulados por la ecuación (34) usando el esquema S1.

5.5. Modelo Cinético de la Formación de 2-Ciclohexenona

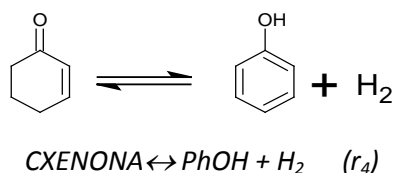
En el apartado 5.1, se ha identificado la 2-ciclohexenona como impureza de deshidrogenación en la reacción de deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona (r_1) empleando el catalizador de Cu-Zn, aunque en mucha menor concentración que el fenol. Únicamente Siva Kumar y col. (2007) y Romero y col. (2003) identificaron la 2-ciclohexenona como impureza en el proceso de deshidrogenación de ciclohexanol, pero no se aportan evidencias sobre su origen. Conocer la reactividad de esta impureza CXENONA es de especial interés, puesto que su eliminación resulta muy difícil en las etapas de purificación de la ciclohexanona. Además, su presencia en las siguientes etapas del proceso de obtención de

poliamidas, oximación y transposición de Beckmann en las que sufre una evolución similar a la de la ciclohexanona, conlleva una notable reducción del número de permanganato de la caprolactama provocando una pérdida de calidad del nylon obtenido en la polimerización de la ϵ -caprolactama (Jodra y col., 1981; Suh y col., 1998; Fodor, 2007; Romero y col., 2005).

La 2-ciclohexenona podría formarse mediante la deshidrogenación de la ciclohexanona:

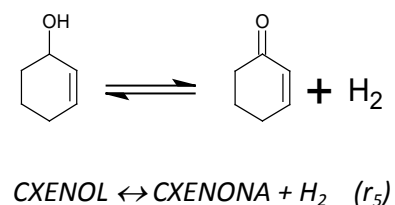


A su vez la 2-ciclohexenona podría producir fenol mediante una reacción de deshidrogenación:



Es decir, el fenol podría proceder de la ONA directamente, como se supuso en el apartado 5.4, o bien a partir de una reacción en serie con la CXENONA como producto intermedio.

Por otro lado, el 2-ciclohexenol es una impureza común presente en el ciclohexanol comercial y en las mezclas ciclohexanol-ciclohexanona procedentes de la oxidación de ciclohexano. La presencia de esta impureza en la etapa de deshidrogenación podría dar lugar a la 2-ciclohexenona:



Con el objetivo de desarrollar y validar un modelo cinético detallado para la deshidrogenación de ciclohexanol y 2-ciclohexanol que incluya la formación y desaparición del fenol y de la 2-ciclohexenona, se han llevado a cabo los experimentos mostrados en la Tabla 5.16 en condiciones de control de la reacción química y estado estacionario. De los análisis realizados se obtiene que se cumple el balance de materia adecuadamente y no se han detectado impurezas de condensación en cantidades significativas.

Con el objetivo de analizar si la CXENONA procede de la deshidrogenación de ONA y/o del CXENOL y de si el PhOH es producido también a partir de CXENONA se han alimentado por separado al reactor la CXENONA (experimentos 1-4 de la Tabla 5.16), la ONA (experimentos 5-8 de la Tabla 5.16) y el CXENOL (experimentos 10-13 de la Tabla 5.16). Con cada alimentación

se han estudiado dos temperaturas (290 y 250 °C) y dos atmósferas (N_2 e H_2). Esto último permite analizar la reversibilidad de algunas de las reacciones planteadas. También se ha realizado un experimento alimentando PhOH (experimento 9); en este caso se ha utilizado atmósfera de H_2 para analizar si el fenol revierte a alguna de los compuestos propuestos como origen. Dado que la CXENONA, el CXENOL y el PhOH se encuentran en condiciones industriales como impurezas, los experimentos anteriores se han realizado a bajas fracciones molares de entrada de estas impurezas al reactor. Para ello, se ha empleado un disolvente inerte, en este caso dodecano, alimentando 1% en peso de la impureza a estudio en este disolvente. En el caso de alimentar ONA se ha empleado también como alimentación la que corresponde a condiciones similares a las de la industria (95% OL y 5% de ONA).

Los resultados experimentales de concentración de cada compuesto vs W/Q_L en la fase condensada a la salida del reactor, para los experimentos de la Tabla 5.16 se muestran como símbolos en las Figuras 5.17 y 5.18.

5.5.1. Esquema de reacción

En la Figura 5.17 a), b), c) y d) se muestran los resultados obtenidos para las reacciones con 1 % wt. de 2-ciclohexenona. Los experimentos en atmósfera de inerte se llevaron a cabo para forzar la reacción r_4 directa (producción de PhOH vía deshidrogenación de CXENONA), mientras que los experimentos en atmósfera de H_2 favorecerán la reacción r_3 inversa (deshidrogenación de ONA a CXENONA).

Se observa que en los experimentos 2 y 4, realizados en atmósfera de nitrógeno, la 2-ciclohexenona se ha convertido principalmente en fenol (r_4). Sin embargo, conforme se incrementa la producción de fenol al aumentar el W/Q_L , se ha detectado que aparece ciclohexanona en el medio de reacción. Esto puede explicarse si el hidrógeno generado de la deshidrogenación de 2-ciclohexenona a fenol produce ciclohexanona vía hidrogenación de la 2-ciclohexenona (r_3 inversa de lo que se puede deducir que la constante de equilibrio para r_3 tiene un valor bajo a las temperaturas utilizadas).

Cuando la reacción transcurre en atmósfera de hidrógeno (experimentos 1 y 3 de la Tabla 5.16), la 2-ciclohexenona desaparece rápidamente convirtiéndose en ciclohexanona, mientras que el fenol se produce en una cantidad inferior a la obtenida en atmósfera de nitrógeno. Este hallazgo confirma el bajo valor de la constante de equilibrio para la reacción r_3 . Por otra

parte, a medida que se forma ONA, y dado que en el medio hay H_2 , se observa que aumenta la producción de OL por hidrogenación de la ONA, alcanzándose a W/Q_L altos el equilibrio.

Cuando se alimenta ONA diluida en dodecano al reactor, experimentos 7 y 8, en atmósfera de H_2 o de inerte, respectivamente, los resultados se muestran en las Figuras 5.17 g) y 5.17 h).

Como cabía esperar, en atmósfera inerte, el fenol y la 2-ciclohexenona son las principales impurezas, formadas mediante las reacciones r_2 y r_3 . De la misma forma, en el experimento 7 el ciclohexanol es el principal producto de reacción debido a la reversibilidad de r_1 . En atmósfera de H_2 la concentración de 2-ciclohexenona es despreciable. Sin embargo, sí se produce una cantidad apreciable de fenol (del mismo orden que la obtenida de OL a tiempos de residencia altos). Esto último indica que el PhOH puede proceder directamente de la ciclohexanona sin pasar por la CXENONA. Concentraciones de fenol para un valor alto de W/Q_L (similares cantidades a la de OL), implica que las reacciones r_2 y r_4 ocurren simultáneamente en el medio de reacción.

En los experimentos 5 y 6 de la Tabla 5.16 (correspondientes a 1 y 2 en la Tabla 5.12), representativos de las condiciones industriales del proceso de deshidrogenación de ciclohexanol, también se ha analizado la formación de la 2-ciclohexenona. Los resultados experimentales de OL, ONA, PhOH y CXENONA (símbolos) se muestran en la Figura 5.17 e) y f).

Como puede observarse, dada la alta concentración de OL en la alimentación, ONA es el principal producto y, por lo tanto de igual forma, se obtiene también una alta fracción molar de hidrógeno. En esta atmósfera de H_2 , consecuencia de la deshidrogenación de OL, se observa una baja concentración de 2-ciclohexenona, lo que confirma la importancia de la reacción de su hidrogenación a ONA (r_3 inversa). El fenol es la principal impureza generada en estos experimentos; lo que indica que se puede formar directamente a partir de la ciclohexanona (r_2).

Para confirmar si el PhOH formado, bien a partir de la ONA, reacción r_2 , o bien a partir de la CXENONA, reacción r_4 , puede revertir a sus reactivos en atmósfera de hidrógeno, se han analizado los resultados del experimento 9. Se ha encontrado que el fenol reacciona en una extensión despreciable y únicamente se han obtenido trazas de ONA y CXENONA. Por lo tanto, las reacciones r_2 y r_4 se consideran irreversibles.

Los resultados del último grupo de experimentos (10 a 13 de la Tabla 5.16), alimentando un 1 % wt. de 2-ciclohexenol en dodecano a 290 y 250 °C, y bajo atmósfera inerte o de H_2 , se ha empleado para discriminar la posible reacción de formación de CXENONA a partir de CXENOL (r_5) (deshidrogenación de CXENOL a CXENONA), e hidrógeno para estudiar la reactividad del CXENOL bajo estas condiciones. Los valores experimentales obtenidos de concentración de los compuestos vs W/Q_L se muestran como símbolos en la Figura 5.18 a), b), c) y d). En los resultados de los experimentos en atmósfera inerte (11 y 13, Figuras 5.18 b y d), se observa que el 2-ciclohexenol se convierte principalmente a 2-ciclohexenona confirmando que la reacción r_5 tiene lugar. Al aumentar la concentración de CXENONA comienza a aumentar la aparición de ONA y PhOH. El incremento en la aparición de ONA, a pesar de la baja concentración de H_2 en el medio, se puede explicar por la alta reversibilidad de r_3 .

De los resultados obtenidos en los experimentos 10 y 12, llevados a cabo en atmósfera de hidrógeno, se observa que la ciclohexanona es el producto de reacción mayoritario, mientras que la producción de 2-ciclohexenona es muy baja. Esto puede explicarse ya que el CXENOL se deshidrogena a CXENONA (r_5), y ésta a su vez se hidrogena a ONA (r_3 inversa) debido a la alta concentración de H_2 del medio de reacción. Esta presencia de H_2 explica también la significativa concentración de OL detectada (r_1 inversa). En los experimentos realizados alimentando CXENOL al reactor, se observa que aparecen también otros compuestos procedentes de la deshidratación del CXENOL a 1,3-ciclohexadieno. Al ser este último muy reactivo, se puede hidrogenar para dar ciclohexeno, o deshidrogenar para formar benceno. Estos compuestos se han agrupado como una especie B. La concentración de B en todos los casos alcanza un 20 % del CXENOL alimentado.

Tabla 5.16. Condiciones experimentales. $P_T = 1 \text{ atm}$. $W = 3 \text{ g}_{cat}$ (* $W=10 \text{ g}_{cat}$). p = relación flujo másico de líquido a flujo másico total.

Experimento	T (°C)	y_{H_2O}	y_{N_2}	$y_{nC_{12}}$	$y_{CXENONE}$	y_{CXENOL}	y_{ONE}	y_{OL}	y_{PHOH}	W/Q_L ($\text{g}_{cat}\cdot\text{h}/\text{kg}$)	$p=Q_L/Q_w$
1	290	0.33	0	0.659	0.011	0	0	0	0	207.8-1899.7	0.99
2	290	0	0.33	0.659	0.011	0	0	0	0	207.8-1899.7	0.92
3	250	0.33	0	0.659	0.011	0	0	0	0	207.8-1899.7	0.99
4	250	0	0.33	0.659	0.011	0	0	0	0	207.8-1899.7	0.92
5*	290	0	0	0	0	0	0.05	0.95	0	102-1773	1.00
6*	250	0	0	0	0	0	0.05	0.95	0	102-1773	1.00
7	290	0.33	0	0.659	0	0	0.011	0	0	207.8-1899.7	0.99
8	290	0	0.33	0.659	0	0	0.011	0	0	207.8-1899.7	0.92
9	290	0.33	0	0.659	0	0	0	0	0.011	207.8-1899.7	0.99
10	290	0.33	0	0.659	0	0.011	0	0	0	102.3-588.4	0.99
11	290	0	0.33	0.659	0	0.011	0	0	0	102.3-452.3	0.92
12	250	0.33	0	0.659	0	0.011	0	0	0	102.3-452.3	0.99
13	250	0	0.33	0.659	0	0.011	0	0	0	102.3-588.4	0.92

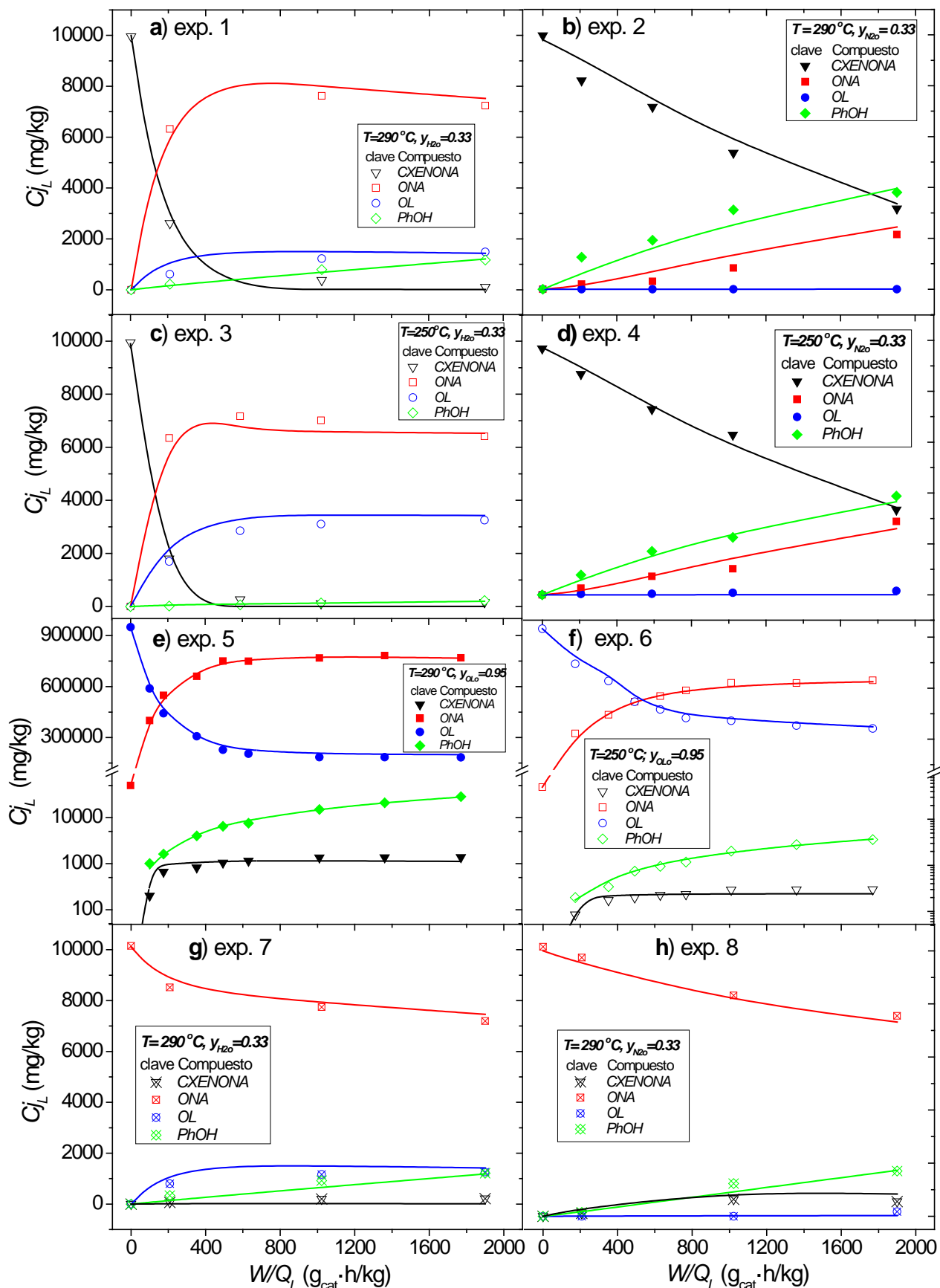


Figura 5.17. Concentraciones de CXENONA, ONA, OL y PhOH en la fase líquida vs W/Q_L (Experimentos 1-8 en Tabla 5.16). Símbolos: valores experimentales. Líneas: valores simulados por el esquema de reacción propuesto (Figura 5.19) con los parámetros cinéticos mostrados en la Tabla 5.19 (Caso A).

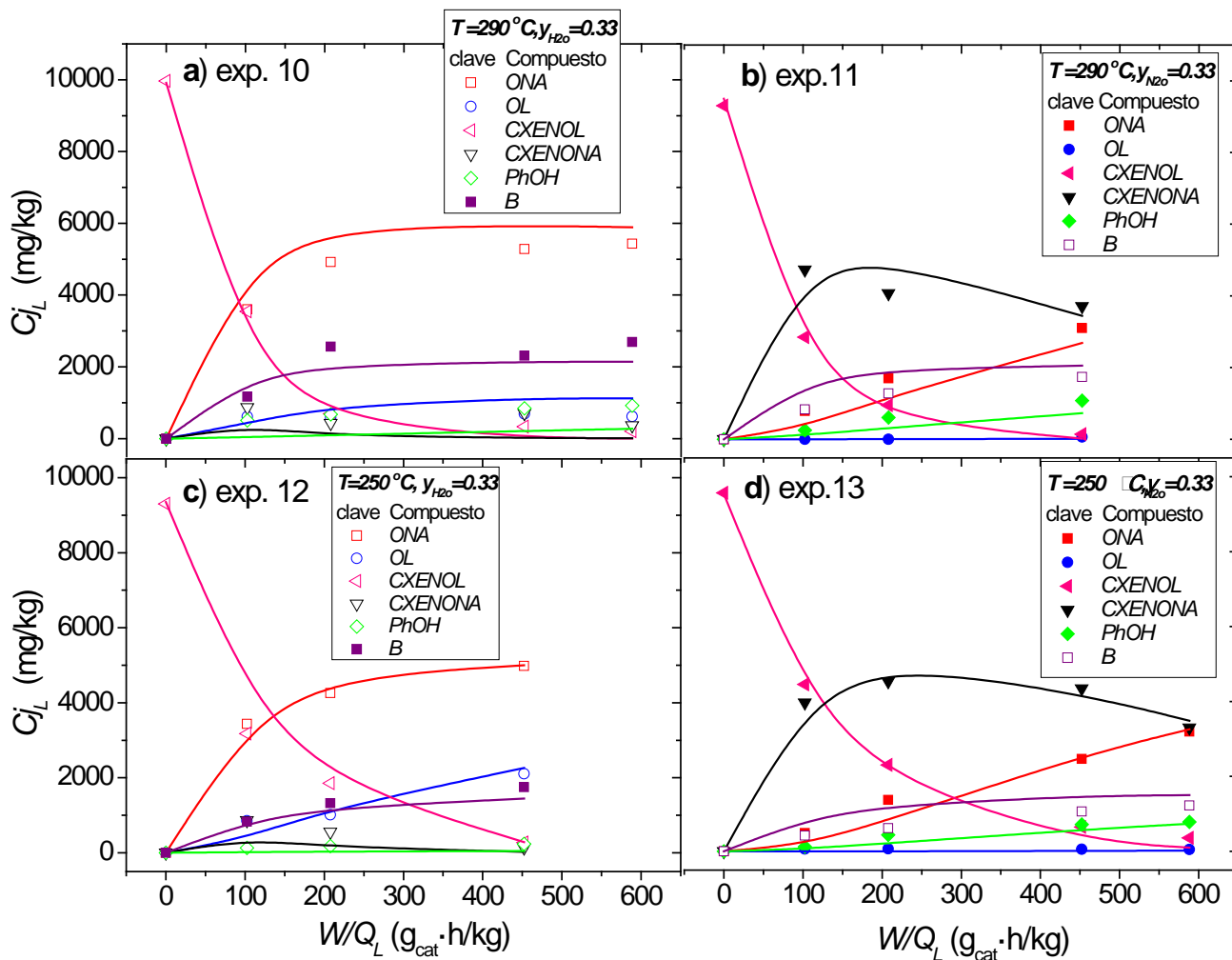


Figura 5.18. Concentraciones de CXENOL, CXENONA, ONA, OL, PhOH y B en la fase líquida vs W/Q_L (Experimentos 10-13 en Tabla 5.16). Símbolos: valores experimentales. Líneas: valores simulados por el esquema de reacción propuesto (Figura 5.19) con los parámetros cinéticos mostrados en la Tabla 5.19 (Caso A).

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los experimentos de la Tabla 5.16 se ha propuesto el esquema de reacción representado en la Figura 5.19. Además de las reacciones 1 a 5, descritas antes, se ha incluido la reacción de deshidratación de 2-ciclohexenol al compuesto B y agua (r_6).

Tabla 5.17. Relaciones entre velocidades de producción y de reacción de acuerdo con el esquema de reacción propuesto en la Figura 5.19.

$$\begin{aligned}
 R_{OL} &= -r_1 \\
 R_{ONA} &= r_1 - r_2 - r_3 \\
 R_{H_2} &= r_1 + 2 \cdot r_2 + r_3 + r_4 + r_5 \\
 R_{CXENONA} &= r_3 + r_5 - r_4 \\
 R_{PhOH} &= r_2 + r_4 \\
 R_{CXENOL} &= -r_5 - r_6 \\
 R_B = R_{H_2O} &= r_6
 \end{aligned}$$

$$B = 1,3 \cdot CXEN + BZN + CXEN$$

Tabla 5.18. Ecuaciones cinéticas propuestas para las velocidades de reacción de la Tabla 5.17.

$$\begin{aligned}
 r_1 &= \frac{k_1 \cdot \left(y_{OL} - \frac{y_{ONA} \cdot y_{H_2}}{Kp_1} \right) \cdot P_T}{D} \\
 r_2 &= \frac{k_2 \cdot y_{ONA} \cdot P_T}{D} \\
 r_3 &= \frac{k_3 \cdot \left(y_{ONA} - \frac{y_{CXENONA} \cdot y_{H_2}}{Kp_3} \right) \cdot P_T}{D} \\
 r_4 &= \frac{k_4 \cdot y_{CXENONA} \cdot P_T}{D} \\
 r_5 &= \frac{k_5 \cdot y_{CXENOL} \cdot P_T}{D} \\
 r_6 &= \frac{k_6 \cdot y_{CXENOL} \cdot P_T}{D}
 \end{aligned}$$

$$D = 1 + 0.846 \cdot y_{OL} \cdot P_T + 1.610 \cdot y_{ONA} \cdot P_T$$

$$P_T = [atm]$$

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los experimentos de la Tabla 5.16, se consideran varias rutas para la formación de fenol (PhOH): parece claro que la CXENONA produce fenol. Lo que hay que confirmar es si esta impureza se forma también directamente a partir de la ONA (r_4). Para ello, se han formulado dos modelos cinéticos :

- **Caso A)** el PhOH se produce a partir de ONA o de CXENONA (reacciones r_2 y r_4).
- **Caso B)** se considera que el PhOH procede únicamente de la deshidrogenación de CXENONA.

Para calcular los parámetros cinéticos de las velocidades de reacción de la Tabla 5.18 se han realizado los siguientes balances para cada especie j en el reactor de lecho fijo, asumiendo flujo pistón:

$$dF_j = R_j \cdot dW \quad (35)$$

$$F_j = \left(\frac{C_j}{M_j} \right) \cdot Q_w \quad (36)$$

$$\frac{d \left(\frac{C_j}{M_j} \right)}{d \left(\frac{W}{Q_w} \right)} = R_j \quad (37)$$

donde F_j, R_j, C_j, M_j y Q_w son el flujo másico (mmol/h), la velocidad de producción de (mmol/g_{cat}·h), la concentración (mg/kg), el peso molecular (mg/mol) y el flujo másico total de líquido y gas (kg/h), respectivamente.

Teniendo en cuenta que una fracción del flujo másico total es incondensable a la salida del reactor, la relación p se define como:

$$p = \frac{Q_L}{Q_w} \quad (38)$$

donde Q_L es el flujo másico total de líquido (kg/h) a la salida del reactor. Por lo tanto, la concentración del compuesto j en la fase líquida se calcula como:

$$C_{jL} = \frac{C_j}{p} \quad (39)$$

W/Q_L se relaciona con W/Q_w mediante la siguiente expresión:

$$\frac{W}{Q_L} = \frac{W}{Q_w} \cdot \frac{1}{p} \quad (40)$$

Las fracciones molares de cada compuesto se han calculado mediante la siguiente expresión

$$y_j = \frac{(C_j/M_j)}{\sum(C_j/M_j)} \quad (41)$$

La concentración de compuesto j vs. W/Q_L se obtiene por integración de la ec.(37):

$$C_j = C_{j0} + M_j \int_0^{W/Q_w} R_j \cdot d \left(\frac{W}{Q_w} \right) \quad (42)$$

Los valores experimentales de concentración de 2-ciclohexenona, fenol, ciclohexanona, ciclohexanol, 2-ciclohexenol, B y agua (mg/Kg) en la fase líquida para los diferentes W/Q_L (g_{cat}·h/kg) se han ajustado a las ecuaciones que corresponden a su balance de materia (42), mediante regresión no lineal (algoritmo de Marquardt acoplado al método de Runge-Kutta). Se han tenido en cuenta las ecuaciones (39) a (41) y se han sustituido las velocidades de producción de la ecuación (42) por las ecuaciones cinéticas correspondientes (Tablas 5.17 y 5.18).

Los datos experimentales se han ajustado a cada temperatura; así, a 290 °C se han ajustado los experimentos 1, 2, 5, 7, 8, 9, 10 y 11; y a 250 °C los experimentos 3, 4, 6, 12 y 13. Las constantes cinéticas y sus desviaciones estándar se muestran en la Tabla 5.19. Como puede observarse, la suma de residuos al cuadrado para el caso B, que no considera la reacción r_2 , es notablemente mayor que el residuo obtenido para el caso A. Esta diferencia es mayor a 290 °C, ya que a esta temperatura la producción del fenol es mucho mayor y por tanto, el no considerar la reacción r_2 genera un residuo más elevado.

Por tanto, debe tenerse en cuenta la formación de fenol por ambas vías, a partir de r_2 y r_4 . Además, los bajos valores obtenidos para la constante de equilibrio K_{p3} confirma la reversibilidad de la reacción r_3 , cuya constante cinética k_3 , al igual que k_2 , presenta un incremento notable con la temperatura mientras que k_4 sólo aumenta ligeramente.

Tabla 5.19. Parámetros cinéticos estimados por el ajuste de los datos experimentales obtenidos en los experimentos 1-8 y 10-13 (Tabla 5.16) usando el esquema de reacción propuesto en la Figura 5.19. Caso B no considera la reacción r_2 .

Parámetros	250°C				290°C			
	Caso A	σ	Caso B	σ	Caso A	σ	Caso B	σ
k_2	0.114	0.011	-	-	0.714	0.0089	-	-
k_3	0.297	0.0228	0.297	0.0226	1.53	0.32	3.56	0.984
k_4	2.80	0.230	2.81	0.229	3.34	0.265	223	73.5
k_5	56.7	3.65	56.7	3.63	92.5	7.42	69.9	20.2
k_6	13.7	1.93	13.7	1.92	33.5	3.74	29.9	11.7
K_{p3}	$1.47 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.47 \cdot 10^{-4}$	$1.09 \cdot 10^{-5}$	$6.28 \cdot 10^{-4}$	$9.87 \cdot 10^{-5}$	$1.62 \cdot 10^{-3}$	$5.64 \cdot 10^{-4}$
SQR	$2.89 \cdot 10^7$		$2.88 \cdot 10^7$		$3.02 \cdot 10^7$		$4.65 \cdot 10^8$	

$[k]=\text{mmol/atm}\cdot\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$; $[K_p]=\text{atm}$

En las Figuras 5.17 y 5.18 se muestran como líneas los valores simulados por el Caso A para los experimentos 1-8 y 10-13, mediante la ecuación (42) y empleando los parámetros cinéticos de la Tabla 5.19 en las ecuaciones cinéticas de las tablas 5.17 y 5.18. Se observa que los valores simulados (líneas) predicen bien los valores experimentales (símbolos).

Por último, para estudiar la contribución de las reacciones r_2 y r_4 en la producción de fenol, se han simulado estas contribuciones en los experimentos 2 y 8 (Tabla 5.16) con los parámetros cinéticos de la Tabla 5.19 (caso A). Los resultados se muestran en la Figura 5.20. Como se puede observar, cuando se alimenta 2-ciclohexenona (experimento 2) la mayoría del fenol producido es consecuencia de la reacción r_4 . En cambio, cuando se alimenta ciclohexanona (experimento 8) ambas reacciones contribuyen a su formación de manera importante.

En las condiciones en las que se lleva a cabo industrialmente la deshidrogenación de ciclohexanol, la concentración de ONA e H₂ son mucho mayores que la de CXENONA, por lo que la el fenol formado procederá mayoritariamente de la reacción r₂.

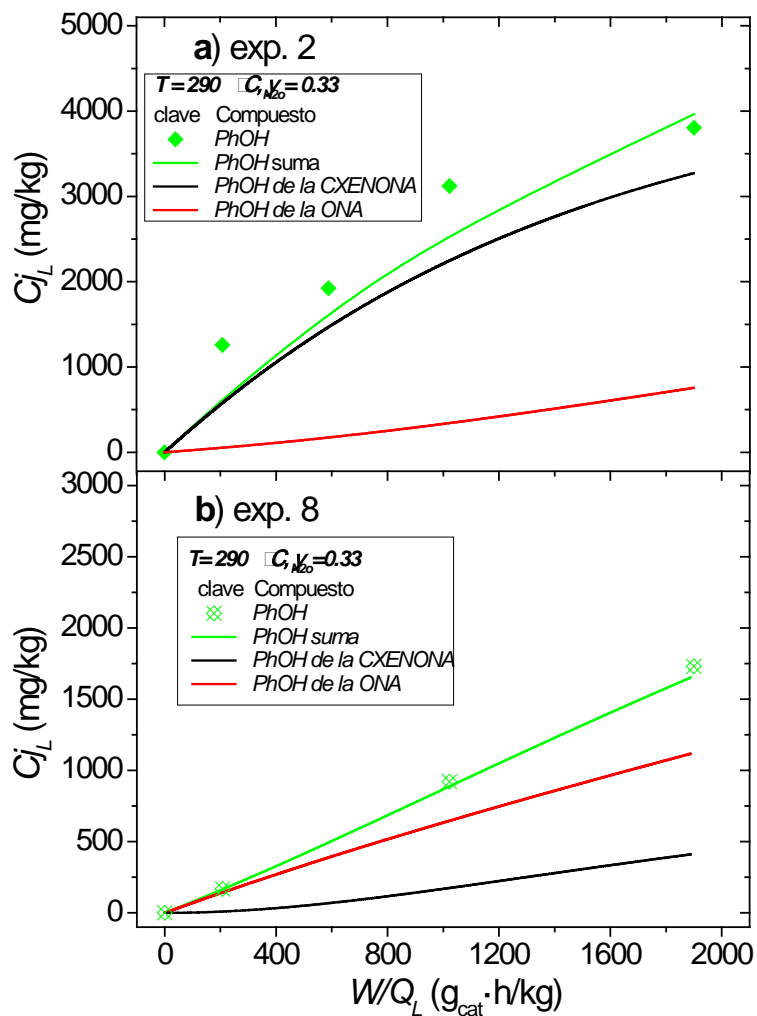


Figura 5.20. Perfiles simulados de concentración de PhOH en la fase líquida vs W/Q_L , obtenidos de las reacciones r₂ y r₄ usando el esquema de reacción propuesto en la Figura 5.19 con los parámetros cinéticos mostrados en la Tabla 5.19 (Caso A). Símbolos: valores experimentales.

5.6. Modelo cinético de desactivación de la reacción principal

Para completar el estudio de la reacción de deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona se estudiado la desactivación del catalizador C3, para obtener una ecuación de pérdida de actividad con el tiempo, en función de la composición del medio, que permita predecir la evolución de la actividad con el tiempo de operación, y la posición en el lecho catalítico. Se analiza también la relación actividad-coque, ya que, como se estableció en el apartado 5.2., la formación de estos depósitos era la principal causa de la pérdida de actividad del catalizador C3. En la bibliografía no se ha encontrado ningún trabajo publicado sobre cinética de desactivación para la deshidrogenación de ciclohexanol.

Los datos cinéticos para la desactivación del catalizador de Cu-Zn en la deshidrogenación de ciclohexanol se han obtenido a 290 °C y presión atmosférica, variando el tiempo de reacción, el tiempo espacial y la composición de la alimentación. Los experimentos realizados y sus condiciones de operación se muestran en la Tabla 5.20. Los valores experimentales de conversión de ciclohexanol a tiempo cero y los simulados por la ecuación (32) para el catalizador fresco son similares, lo que valida la ecuación cinética obtenida para la reacción principal.

Tabla 5.20. Condiciones de operación de los experimentos realizados para estudiar la cinética de desactivación del catalizador C3. $P_T = 1 \text{ atm}$. $T = 290 \text{ }^\circ\text{C}$. $W = 10 \text{ g}_{\text{cat}}$.

Exp.	y_{OLO}	y_{ONEo}	y_{H2o}	$Q_L,$ kg/h	$Q_G,$ kg/h	$W/Q_L,$ $g_{\text{cat}} \cdot h / \text{kg}$	$W/F_{OLO},$ $g_{\text{cat}} \cdot h / \text{mol}$	X_{OL} $t=0$	X_{OL} ec.(32)	tos, h
1	0.95	0.05	0	0.1	0	100	10.5	0.383	0.376	0-200
2	0.95	0.05	0	0.0565	0	177	18.6	0.525	0.520	0-200
3	0.95	0.05	0	0.0282	0	355	37.4	0.686	0.687	0-200
4	0.51	0.03	0.46	0.0565	0.0010	177	18.6	0.423	0.422	0-150
5	0.75	0.25	0	0.0565	0	177	23.6	0.510	0.509	0-90
6	0.50	0.50	0	0.0565	0	177	35.4	0.490	0.489	0-70
7	0	1	0	0.0565	0	177	-	-	-	0-20

5.6.1. Disminución de la conversión de ciclohexanol con el tos

Los resultados obtenidos de conversión de ciclohexanol con el tiempo de reacción (tos) se muestran en las Figuras 5.21, a) para los experimentos 1-3 en los que se modifica el tiempo espacial y b) para los experimentos 4-6 en los que se varía la composición de la alimentación.

En la Figura 5.21 a) (experimentos 1 a 3 con alimentación de 95% de OL y 5% de ONA a varios W/Q_L) se observa que hay inicialmente un descenso de la conversión de ciclohexanol, lo que podría corresponder a una desactivación del catalizador. Con el avance de la reacción, la conversión de ciclohexanol alcanza un estado estacionario, lo que corresponderá a una actividad residual de catalizador. Como era de esperar, al aumentar W/Q_L los valores de X_{OL} vs. t son mayores, pero se alcanzan en todos los casos valores estacionarios de conversión, mayores cuanto mayor es el W/Q_L utilizado.

Con los resultados mostrados en la Figura 5.21 b) (experimentos 4 a 6, a igual W/Q_L pero modificando la composición de entrada al reactor) se aprecia que:

- Hay un descenso brusco de la conversión de ciclohexanol cuando la concentración de ciclohexanona aumenta en la alimentación (experimentos 5 y 6).
- La disminución de la conversión de ciclohexanol es más lenta si se alimenta hidrógeno (experimento 4).

En los experimentos 5, 6 y 7 se observó que se producía un incremento de la presión del reactor con el t y dichos experimentos tuvieron que detenerse cuando esta presión superaba los 5 bar. Este incremento de la presión era mayor cuando mayor era la fracción de ONA a la entrada al reactor.

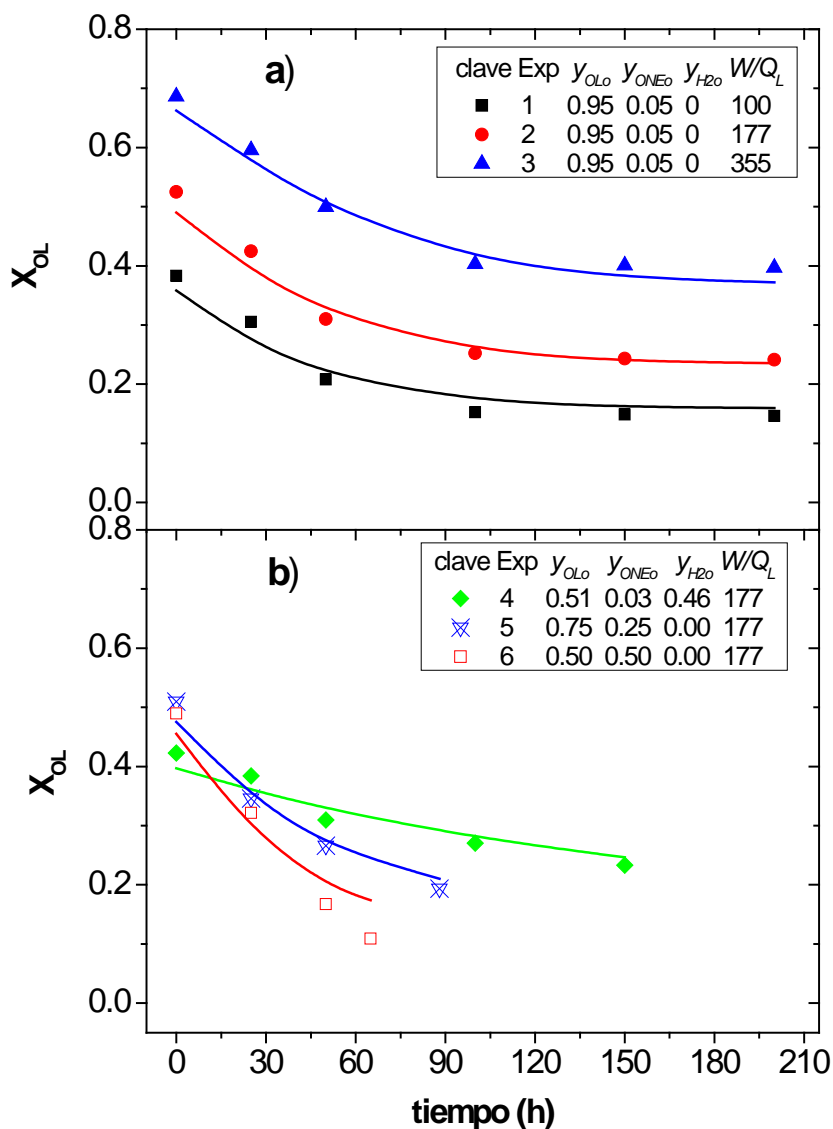


Figura 5.21. Conversión de ciclohexanol vs tiempo de reacción para los experimentos a) 1-3 y b) 4-6 en la Tabla 5.20. $T = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$. Símbolos: valores experimentales. Líneas: valores simulados usando las ecuaciones (46), (47) y (53).

5.6.2. Formación de coque

El contenido en carbono de los catalizadores se ha medido en función del tiempo de reacción. Para ello, se ha extraído del lecho una pequeña parte de la masa del catalizador a los diferentes tiempos de reacción. En la Figura 5.22 a) se muestra que, para los experimentos 1 a 3 el coque aumenta inicialmente con el tiempo de reacción hasta tiempos aproximados de 120-150 h, en donde se alcanza un valor residual. El coque formado también es mayor conforme se incrementa el W/Q_L , así, para 355 $\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}/\text{mol}$ se alcanzan un valor residual del 7 %

en peso total del catalizador. Estas tendencias de coque formado están de acuerdo con las asíntotas para la conversión de ciclohexanol, Figura 5.21 a), lo que indica que la disminución de actividad catalítica está muy influida por la formación de coque. El aumento de coque para un mismo t_{os} al aumentar el W/Q_L podría explicarse por la diferente composición del medio.

En la Figura 5.22 b) se muestra el coque formado para las diferentes alimentaciones (experimentos 4-7). Se puede observar que, conforme aumenta la concentración de ciclohexanona en la alimentación (25, 50 y 100 wt. %) el coque producido es mayor para un mismo tiempo de reacción. Estas tendencias están relacionadas con los descensos bruscos de conversión de ciclohexanol observados para los experimentos 5 y 6, y que se han mostrado en la Figura 5.21 b). En cambio, cuando se añade hidrógeno a la alimentación (experimento 4) se alcanza un valor asíntótico de coque de 3.5 wt. %, inferior a los obtenidos para los experimentos 1-3. Este hecho sugiere que el hidrógeno inhibe la formación de coque al reducir la concentración de los precursores del mismo.

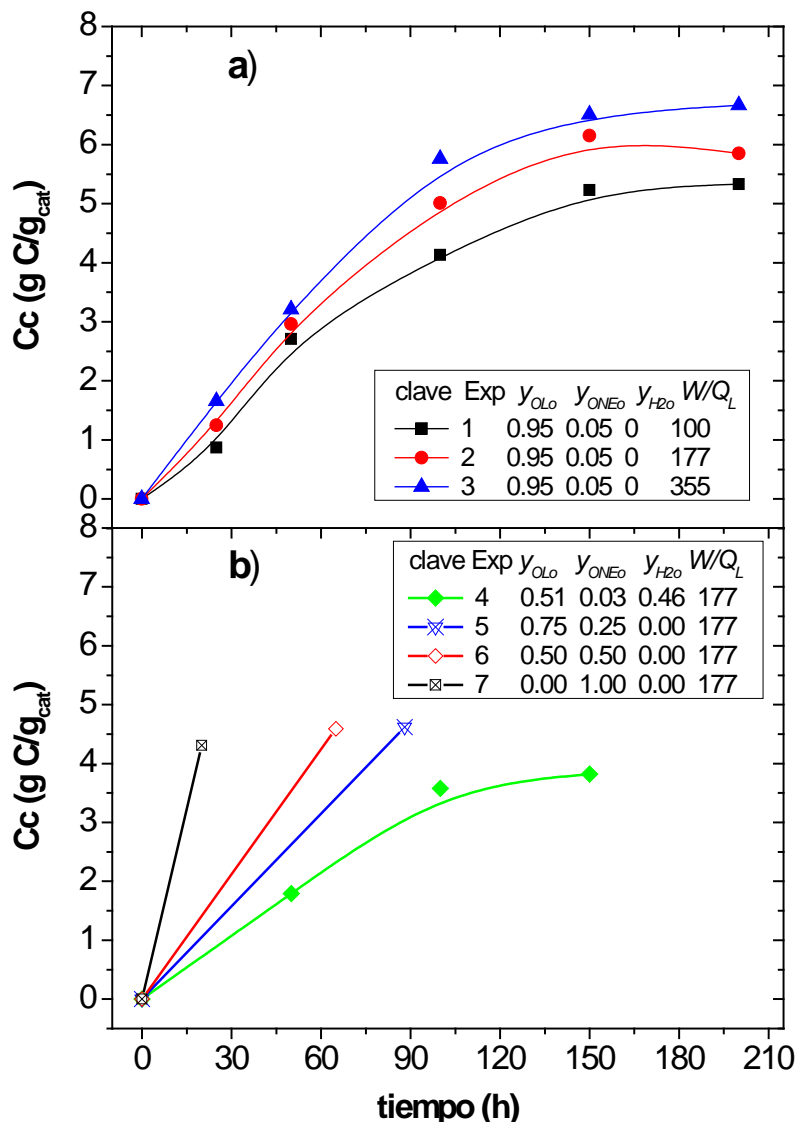


Figura 5.22. Contenido en coque medido vs tiempo de reacción para los experimentos a) 1-3 y b) 4-7 en la Tabla 5.20. $T = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.6.3. Influencia de la reacción en las propiedades físico-químicas del catalizador

En el apartado 5.2.1 se detallaron las diferentes técnicas de análisis de los catalizadores, resumidas en la Tabla 5.7., que se emplean en la caracterización de los catalizadores frescos (inicial y reducido) y usados en reacción. En este apartado se ha realizado la combinación de las técnicas analíticas DRX, isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, análisis de carbono total, XPS, RMN y TGA (no empleada en los anteriores caracterizaciones) para analizar los cambios en el catalizador con el *tos*. La caracterización obtenida para los catalizadores empleados en los experimentos 2, 4, 5, 6 y 7 se muestran en la Tabla 5.21.

Los análisis de DRX muestran una disminución de la relación de intensidades de los picos asociados al cobre metálico y a las especies de carbono indicando la formación de depósitos de coque. Los tamaños de cristal de la fase catalítica (Cu⁰) se han estimado mediante la ecuación de Debye-Scherrer y se muestran en la Tabla 5.21. También se ha observado un incremento del tamaño de la fase catalítica con el avance de la reacción, de acuerdo a lo descrito en el apartado 5.2. Sin embargo, como se comprobó en 5.2, el efecto de la sinterización en la pérdida de actividad es mucho más pequeño que el efecto de la formación de coque. Además, analizando los resultados de la Tabla 5.21, parece que el diámetro del cristal de cobre aumenta inicialmente pero alcanza un estado estacionario a tiempos menores de 60 h. En la Tabla 5.21 se observa que se produce un ligero aumento del área superficial BET y del volumen de poros respecto a los valores iniciales, aunque no parece que las propiedades físicas del catalizador se haya visto muy afectada por la reacción.

Tabla 5.21. Propiedades físico-químicas, contenido en carbono y concentraciones relativas atómicas superficiales determinadas por XPS. Experimentos 2, 4, 5, 6 y 7. $T = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$. $W/Q_L = 177\text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h kg}^{-1}$.

Exp.	tos, h	Cu ⁰ tamaño cristal nm	S _{BET} m ² /g	V _p cm ³ /g	Cc, gC/g _{cat}	C (%)	O (%)	Zn (%)	Cu (%)
Fresco	0	9	43	0.223	0	38.72	36.72	18.77	5.8
7	20	27	49	0.221	4.31	45.88	32.26	17.04	4.82
6	65	15.8	46	0.221	4.59	51.52	31.1	12.79	4.59
5	88	19.5	45	0.227	4.68	-	-	-	-
4	150	19.1	44	0.229	3.82	48.6	31.86	15.1	4.44
2	200	21.7	53	0.196	5.85	51.16	28.97	15.52	4.35

5.6.3.1. Análisis de la estructura y naturaleza de los depósitos de coque

La presencia de los depósitos de coque en los catalizadores usados se ha analizado mediante las técnicas XPS, TGA y RMN.

XPS. Las concentraciones relativas atómicas superficiales también están incluidas en la Tabla 5.21. Se observa que la concentración superficial de carbón aumenta en todos los experimentos y el ratio Cu/Zn (0.3 en el catalizador fresco) se mantiene prácticamente constante en todos los casos. Esto sugiere que la deposición de coque tiene lugar homogéneamente en la superficie del catalizador.

TGA. El análisis de los catalizadores fresco y usados en experimentos 2 y 7 indica que la mayoría de la pérdida de peso tiene lugar a baja temperatura ($200 < T < 375$ °C), sugiriendo la formación de coque blando en las condiciones experimentales. Éste se compone principalmente de residuos carbonosos móviles, productos adsorbidos o productos secundarios de reacción, que comprenden compuestos cíclicos aromáticos no sustituidos. Además los resultados obtenidos para el experimento 7, baja relación hidrógeno/ciclohexanona y 20 h de reacción, han indicado que el coque depositado en la superficie presenta un rico contenido en oxígeno e hidrógeno.

RMN. Se ha observado una fuerte señal de resonancia (en el rango 110-150 ppm para ^{13}C en estado sólido) correspondiente a la formación de átomos de carbono con hibridación sp^2 en todos los catalizadores analizados (experimentos 2, 4, 5, 6 y 7), y puede asociarse a compuestos aromáticos policíclicos. Asimismo, el máximo de intensidad de esta señal (en 127.3 ppm) se atribuye a compuestos cíclicos aromáticos no sustituidos (Pradhan y col., 1999; Li y col., 2000; Sahoo y col., 2003). Además, únicamente para el experimento 7 (ciclohexanona pura alimentada al reactor) se ha detectado otra fuerte señal de resonancia (20-40 ppm) que se asocia a carbonos alifáticos.

5.6.4. Modelo cinético de desactivación

El análisis del proceso de desactivación se ha realizado mediante la velocidad de desactivación r_d que se considera función de la actividad y la composición.

La actividad en cualquier instante se define como:

$$a(t) = \frac{r_t}{r_0} \quad (43)$$

y corresponde al cociente entre la velocidad de reacción para un valor del tiempo t , r_t y la velocidad inicial, r_0 . Es importante resaltar que ambas velocidades de reacción r_t y r_0 deben referirse a las mismas condiciones de composición y temperatura.

Para determinar r_0 es necesario conocer la expresión de la velocidad de reacción con el catalizador fresco y sus parámetros cinéticos. Para la deshidrogenación de ciclohexanol, se ha obtenido la ecuación cinética en el apartado 5.3.2 (ecuación 32):

$$r_0 = \frac{\exp\left(16.96 - \frac{6896}{T}\right) \cdot \left(P_{OLO} - \frac{P_{ONAO} \cdot P_{H2O}}{\exp\left(13.91 - \frac{7515}{T}\right)}\right)}{1 + 0.846 \cdot P_{OLO} + 1.610 \cdot P_{ONAO}} \quad (\text{mmol/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}) \quad (44)$$

La velocidad de desactivación se expresa como:

$$-\frac{da}{dt} = r_d \quad (45)$$

Donde a es la actividad en un punto del lecho a un tiempo de reacción.

Se han propuesto diferentes expresiones de r_d como funciones de las presiones parciales de reactivos y productos, así como también de la actividad catalítica.

Las expresiones empíricas propuestas se basan en modelos Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson (LHHW) y consideran que existe una actividad residual a_r , ya que ésta se ha observado experimentalmente.

Los modelos de desactivación propuestos (D1-D8) se muestran en la Tabla 5.22. Los modelos D1 y D2 consideran que la velocidad de desactivación es independiente de la composición. El incremento de la presión parcial de ciclohexanona parece contribuir a una rápida desactivación, por lo tanto, este compuesto ha sido considerado como término impulsor en los modelos D3 a D8. Además, la adsorción de hidrógeno se ha considerado en los modelos D5 a D8 en el denominador. El término que incluye la concentración reacción de ciclohexanol también se ha tenido en cuenta en los modelos D7 y D8.

La actividad residual se propone para explicar los resultados mostrados en la Tabla 5.20. Como el incremento de la presión parcial de ciclohexanona contribuye a una rápida desactivación, se ha propuesto la siguiente ecuación empírica o se ha considerado constante para los modelos cinéticos de desactivación de la Tabla 5.22:

$$a_r = \frac{a_{rd}}{1 + k_{rd} \cdot P_{ONAO}} \quad (46)$$

donde a_{rd} y k_{rd} son parámetros que no dependen de la composición

El balance de materia de ciclohexanol en un reactor tubular de lecho fijo, asumiendo pseudo-estado estacionario (todo el lecho se considera al mismo tos), puede expresarse como:

$$X_{OLt} = \frac{1}{C_{OLO}} \int_0^{W/Q_L} r_t \cdot d\left(\frac{W}{Q_L}\right) = \frac{1}{C_{OLO}} \int_0^{W/Q_L} r_o \cdot a \cdot d\left(\frac{W}{Q_L}\right) \quad (47)$$

donde C_{OLO} es la concentración de ciclohexanol (mmol/kg) a la entrada. La velocidad de reacción a tiempo t será, de acuerdo a la ecuación (43) el producto de r_o por la actividad. La velocidad de reacción a tiempo cero para la temperatura de 290 °C corresponde a :

$$r_o = \frac{110.897 \cdot \left(P_{OLO} - \frac{P_{ONAO} \cdot P_{H2O}}{1.761}\right)}{1 + 0.846 \cdot P_{OLO} + 1.610 \cdot P_{ONAO}} \quad (\text{mmol/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}) \quad (48)$$

siendo la actividad al tiempo t :

$$a = 1 - \int_0^{t_{os}} r_d \cdot dt \quad (49)$$

Las presiones parciales de los OL, ONA e H_2 se han calculado por estequiometría, a partir de la conversión de ciclohexanol:

$$P_{OL} = \frac{y_{OLO} \cdot (1 - X_{OL})}{(1 + y_{OLO} \cdot X_{OL})} \quad (50)$$

$$P_{ONA} = \frac{y_{ONAO} + y_{OLO} \cdot X_{OL}}{(1 + y_{OLO} \cdot X_{OL})} \quad (51)$$

$$P_{H2} = \frac{y_{H2o} + y_{OLO} \cdot X_{OL}}{(1 + y_{OLO} \cdot X_{OL})} \quad (52)$$

Tabla 5.22. Modelos cinéticos considerados para la velocidad de desactivación.

Modelos	r_d	a_r	SQR	NSQR
D1	$r_d = k_d (a - a_r)$	Constante	$7.76 \cdot 10^{-2}$	$4.52 \cdot 10^{-1}$
D2	$r_d = k_d (a - a_r)^2$	Constante	$8.64 \cdot 10^{-2}$	$5.05 \cdot 10^{-1}$
D3	$r_d = k_{dONA} P_{ONA} (a - a_r)$	$a_r = \frac{a_{rd}}{1 + k_{rd} P_{ONA}}$	$2.43 \cdot 10^{-2}$	$1.09 \cdot 10^{-1}$
D4	$r_d = k_{dONA} P_{ONA} (a - a_r)^2$	$a_r = \frac{a_{rd}}{1 + k_{rd} P_{ONA}}$	$3.22 \cdot 10^{-2}$	$1.51 \cdot 10^{-1}$
D5	$r_d = \frac{k_{dONA} P_{ONA}}{(1 + k_{dH2} P_{H2})} (a - a_r)$	$a_r = \frac{a_{rd}}{1 + k_{rd} P_{ONA}}$	$2.12 \cdot 10^{-2}$	$1.04 \cdot 10^{-1}$
D6	$r_d = \frac{k_{dONA} P_{ONA}}{(1 + k_{dH2} P_{H2})^2} (a - a_r)$	$a_r = \frac{a_{rd}}{1 + k_{rd} P_{ONA}}$	$2.12 \cdot 10^{-2}$	$1.04 \cdot 10^{-1}$
D7	$r_d = \frac{k_{dOL} P_{OL} + k_{dONA} P_{ONA}}{1 + k_{dH2} P_{H2}} (a - a_r)$	$a_r = \frac{a_{rd}}{1 + k_{rd} P_{ONA}}$	$1.77 \cdot 10^{-2}$	$7.93 \cdot 10^{-2}$
D8	$r_d = \frac{k_{dOL} P_{OL} + k_{dONA} P_{ONA}}{(1 + k_{dH2} P_{H2})^2} (a - a_r)$	$a_r = \frac{a_{rd}}{1 + k_{rd} P_{ONA}}$	$1.81 \cdot 10^{-2}$	$8.20 \cdot 10^{-2}$

La conversión de OL de los experimentos 1 a 6 de la Tabla 5.21 se han ajustado a la ecuación (47), sustituyendo las ecuaciones (48) a (52) y utilizando para r_d las expresiones de la Tabla 5.22. Los parámetros cinéticos k_{dOL} , k_{dONE} , k_{dH2} y k_{rd} así como el parámetro a_{rd} se han estimado por minimización de la suma de residuos al cuadrado (SQR) entre los valores experimentales y simulados de X_{OL} vs. t obtenidos en los experimentos 1 a 6.

El sistema se ha discretizado en la coordenada axial (W/Q_L), y se ha empleado una regresión no lineal (algoritmo de Marquardt) acoplado con el método de integración de Euler para obtener los perfiles con el tiempo.

La suma de residuos al cuadrado (SQR) y su expresión normalizada (NSQR) obtenidos para cada modelo se incluyen en la Tabla 5.22. Se puede observar que los valores más bajos de SQR y NSQR corresponden al modelo D7, por lo que se ha seleccionado este modelo como el que mejor explica los resultados experimentales. Los modelos que no consideran la influencia de la composición en la ecuación cinética (D1 y D2) presentan valores mucho más elevados del residuo. Los valores de SQR y NSQR son también significativamente mayores cuando no se incluye el hidrógeno en el denominador (modelos D3-D4), confirmando el efecto positivo del hidrógeno para evitar el aumento del coque. De manera que la ecuación cinética de desactivación discriminada puede expresarse mediante la ecuación (53):

$$r_d = \frac{k_{dOL} \cdot P_{OL} + k_{dONA} \cdot P_{ONA}}{1 + k_{dH2} \cdot P_{H2}} \cdot (a - a_r) \quad (53)$$

$$-\frac{da}{dt} = r_d = \frac{0.036 \cdot P_{OL} + 0.069 \cdot P_{ONA}}{1 + 2.132 \cdot P_{H2}} \cdot \left(a - \frac{0.408}{1 + 1.975 \cdot P_{ONA}} \right) \quad (54)$$

donde t se expresa en horas y las presiones parciales en atm.

Los valores simulados de la conversión de ciclohexanol en los experimentos 1-6, empleando la ecuación (54), se muestran en la Figura 5.21 como líneas. Se observa que en todos los casos los valores simulados son muy similares a los experimentales (símbolos).

El modelo es capaz de explicar la gran influencia de la ciclohexanona y del hidrógeno tanto en la desactivación del catalizador como en el valor de la actividad residual.

Finalmente en la Figura 5.23 a) se muestra la concentración de ciclohexanol simulada en función del *tos* y del W/Q_L a 290°C y para una composición de $y_{OL0}=0.95$ y $y_{ONa0}=0.05$ usando la ecuación (54). Como se puede observar, fijado un valor de la relación W/Q_L la concentración de ciclohexanol a la salida del reactor aumenta con el *tos*, llegando a un estado estacionario. Los perfiles de actividad simulados en la Figura 5.23 b) predicen también valores de estado estacionario de actividad con el *tos*.

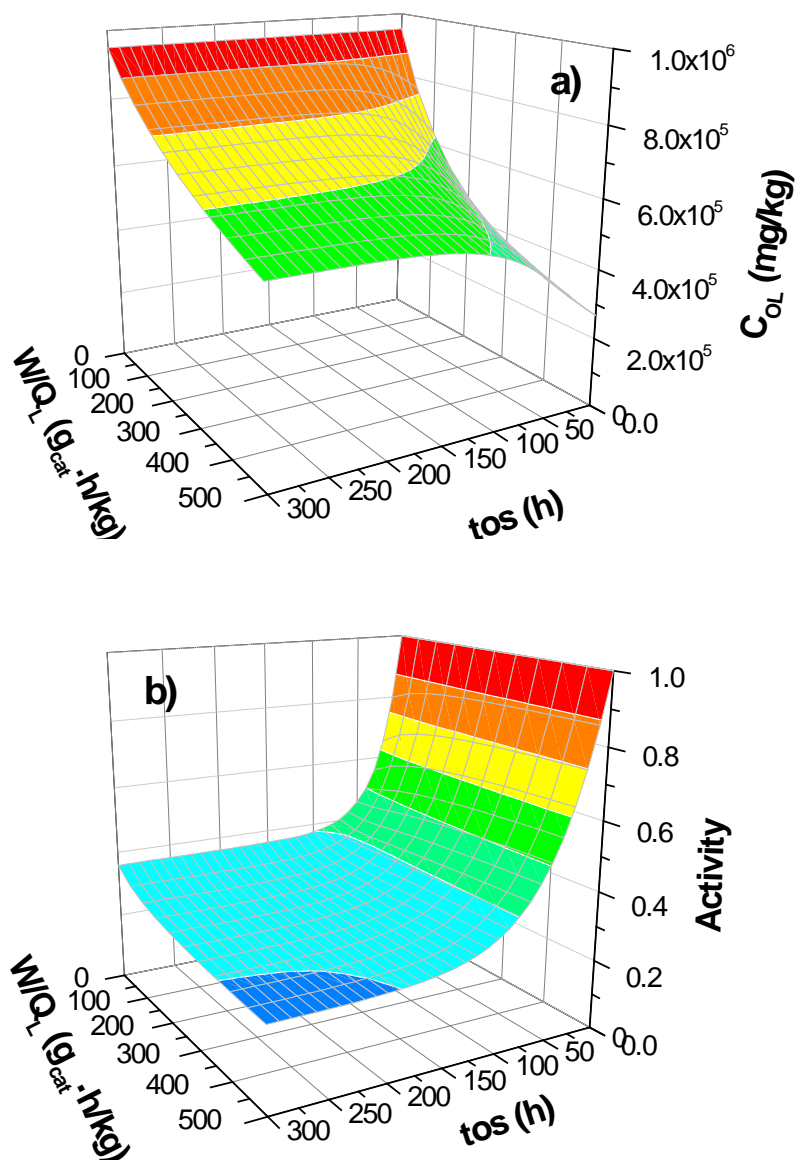


Figura 5.23. a) Concentración de ciclohexanol y b) actividad vs. *tos* y W/Q_L usando la ecuación (54). $T = 290$ °C.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES/CONCLUSIONS

6. CONCLUSIONES

Como resultado de la investigación realizada sobre el proceso de deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona en presencia de catalizadores comerciales basados en cobre, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Los catalizadores comerciales de Cu-Cr-Al, Cu-Cr y Cu-Zn ensayados en este estudio han mostrado una alta actividad en la deshidrogenación a ciclohexanona, atribuida a los pequeños tamaños de cristal de las fases catalíticas de cobre, Cu^+ y Cu^0 . Las impurezas obtenidas en estas fases catalíticas proceden de reacciones de deshidrogenación siendo la principal impureza el fenol y obteniéndose en menor cantidad la 2-ciclohexenona. La presencia de Al y Cr en la composición de los catalizadores favorece las reacciones de deshidratación: mayoritariamente formación de ciclohexeno, y de algo de 2-ciclohexiliden-ciclohexanona. Se ha observado que la velocidad de formación tanto del fenol como de las impurezas de condensación aumenta al aumentar la concentración de ciclohexanona, sugiriendo que estas impurezas se forman a partir de la ciclohexanona. Este hecho explica el máximo obtenido en los perfiles de rendimiento a ciclohexanona al aumentar el tiempo espacial (WHSV bajos), y alcanzar la conversiones de ciclohexanol a ciclohexanona valores cercanos al equilibrio.
- Los catalizadores Cu-Cr y Cu-Zn han mostrado una buena estabilidad y selectividad a ciclohexanona en los ensayos a tiempos de reacción elevados (400 h). La desactivación inicial es relativamente rápida (60-100h) y se alcanza un estado estacionario de actividad residual todavía significativa. La caracterización de los catalizadores indica que los principales cambios en sus propiedades que se producen con el uso del catalizador son un aumento de tamaño de cristal de la fase catalítica (Cu) y la formación de depósitos de coque. La modificación del área superficial y del volumen de poros con el tiempo de operación (*tos*) han sido de menor importancia.
- El proceso de regeneración del catalizador ha consistido en la combustión en condiciones controladas del catalizador desactivado y una posterior reducción del cobre para recuperar la fase catalítica en atmósfera de hidrógeno. Se ha observado que se consigue la eliminación de los depósitos de coque pero el tamaño del cristal de

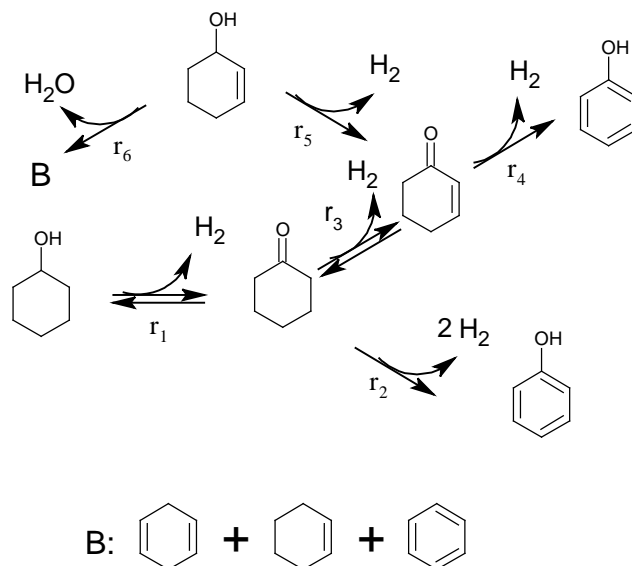
Cu mantiene un valor similar o mayor que en el catalizador fresco. En el caso del catalizador de Cu-Cr el proceso de regeneración no ha permitido alcanzar valores similares a los del catalizador fresco de actividad y selectividad. Sin embargo, en el caso del catalizador de Cu-Zn la eliminación de los depósitos de coque ha supuesto la recuperación de la actividad catalítica, aunque no haya podido reducirse el tamaño del cristal. Este hecho indica que el efecto de la formación de coque en la desactivación del catalizador tiene una importancia mucho mayor que la de sinterización parcial observada en la fase catalítica (Cu^0), existiendo una estrecha relación entre la pérdida de actividad y la formación de coque.

- El catalizador Cu-Zn es el que ha reportado mayor actividad y selectividad en la deshidrogenación a ciclohexanona y mejor capacidad de regeneración, por lo que se ha seleccionado para la discriminación del modelo cinético de la deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona.
- La ecuación cinética propuesta para la reacción principal se ha basado en un modelo Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson que considera la adsorción de ciclohexanol y ciclohexanona. Se ha demostrado que la adsorción de hidrógeno es muy débil.

$$r_1 = \frac{\exp\left(16.96 - \frac{6896}{T}\right) \cdot \left[P_{OL} - \frac{P_{H_2} \cdot P_{ONA}}{\exp\left(13.91 - \frac{7515}{T}\right)} \right]}{1 + 0.864 \cdot P_{OL} + 1.610 \cdot P_{ONA}}$$

- El fenol es la principal impureza obtenida en el proceso de deshidrogenación con el catalizador de Cu-Zn. Se ha observado que el fenol procede de la deshidrogenación de la ciclohexanona y no de la aromatización de ciclohexanol, como se considera habitualmente en la bibliografía.
- Con el catalizador seleccionado, la 2-ciclohexenona es la segunda impureza más importante generada en el proceso de deshidrogenación de ciclohexanol. Aunque se obtiene en mucha menor proporción que el fenol tiene una alta repercusión negativa en la calidad de la caprolactama en el proceso de polimerización a nylon. Esta impureza procede tanto de la deshidrogenación de ciclohexanona como de la deshidrogenación de 2-ciclohexenol (impureza que acompaña habitualmente al ciclohexanol).

- La deshidrogenación de ciclohexanona a 2-ciclohexenona es una reacción reversible, con una constante de equilibrio baja, por lo que en presencia de hidrogeno la 2-ciclohexenona puede revertir fácilmente a ciclohexanona.
- El fenol también procede de la deshidrogenación de 2-ciclohexenona, aunque, en las condiciones de reacción empleadas en la industria la mayor parte del fenol procede de la ciclohexanona.
- El esquema de reacción seleccionado se resume en la siguiente Figura 6.1:



- r₁ : deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona
- r₂ : deshidrogenación de ciclohexanona a fenol
- r₃ : deshidrogenación de ciclohexanona a 2-ciclohexenona
- r₄ : deshidrogenación de 2-ciclohexenona a fenol
- r₅ : deshidrogenación de 2-ciclohexenol a 2-ciclohexenona
- r₆ : deshidratación de 2-ciclohexenol a B

Figura 6.1. Esquema de reacción seleccionado.

- Se han discriminado las ecuaciones cinéticas del esquema de la Figura 6.1 para el catalizador de Cu-Zn que incluyen la reacción principal y la formación y desaparición de las impurezas, fenol y 2-ciclohexenona, Este modelo permite predecir de forma adecuada, para una alimentación, la composición del sistema con el tiempo espacial y la temperatura. Las ecuaciones cinéticas de las velocidades del esquema de reacción de la Figura 6.1 son:

$$r_2 = \frac{\exp\left(23.65 - \frac{13506}{T}\right) \cdot P_{ONA}}{1 + 0.864 \cdot P_{OL} + 1.610 \cdot P_{ONA}}$$

$$r_3 = \frac{\exp\left(21.86 - \frac{12067}{T}\right) \cdot \left[P_{ONA} - \frac{P_{H_2} \cdot P_{CXENONA}}{\exp\left(11.61 - \frac{10689}{T}\right)} \right]}{1 + 0.864 \cdot P_{OL} + 1.610 \cdot P_{ONA}}$$

$$r_4 = \frac{\exp\left(3.51 - \frac{1298}{T}\right) \cdot P_{CXENONA}}{1 + 0.864 \cdot P_{OL} + 1.610 \cdot P_{ONA}}$$

$$r_5 = \frac{\exp\left(10.93 - \frac{3603}{T}\right) \cdot P_{CXENOL}}{1 + 0.864 \cdot P_{OL} + 1.610 \cdot P_{ONA}}$$

$$r_6 = \frac{\exp\left(15.20 - \frac{6582}{T}\right) \cdot P_{CXENOL}}{1 + 0.864 \cdot P_{OL} + 1.610 \cdot P_{ONA}}$$

- El catalizador de Cu-Zn se desactiva parcialmente debido a la formación de coque, lo que confirma la existencia de una relación intrínseca entre la pérdida de actividad catalítica y la formación de estos depósitos.
- Se ha encontrado que la actividad catalítica disminuye a medida que aumenta el contenido de coque con el avance de la reacción. Se alcanza una actividad residual para altos tiempos de reacción, y se ralentiza también la formación de coque. Cuando aumenta la concentración de ciclohexanona en el medio de reacción la formación de coque es más importante y la actividad residual menor. Se ha observado que el aumento de la presión parcial de hidrógeno tiene una influencia inversa a la de la ciclohexanona en la formación de coque.
- El análisis de los depósitos de coque ha indicado que se forma homogéneamente en la superficie del catalizador (XPS). Su naturaleza y estructura se corresponden con el coque denominado suave, compuesto mayoritariamente por anillos aromáticos no sustituidos (TGA y RMN).
- El modelo cinético de desactivación seleccionado tiene en cuenta el efecto de la composición en la velocidad de desactivación, así como la presencia de una actividad

residual, que a su vez varía con la composición. El modelo cinético de desactivación discriminado es:

$$-\frac{da}{dt} = r_d = \frac{0.036 \cdot P_{OL} + 0.069 \cdot P_{ONA}}{1 + 2.132 \cdot P_{H_2}} \cdot \left(a - \frac{0.408}{1 + 1.975 \cdot P_{ONA}} \right)$$

Este modelo, unido al de la reacción principal permite describir adecuadamente los perfiles de composición y actividad catalítica con el tiempo en cada punto del reactor de lecho fijo.

6. CONCLUSIONS

The main conclusions of the study of dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone over copper based catalysts can be summarized as follows:

- The tested Cu-Cr-Al, Cu-Cr y Cu-Zn catalysts were very active in the cyclohexanol dehydrogenation process. It was noticed that higher activity was obtained with the catalysts containing smaller Cu^+ and Cu^0 crystallite size. Both species can be considered active in cyclohexanol dehydrogenation to cyclohexanone and side dehydrogenation reactions. Phenol and 2-cyclohexenone were the major impurities from dehydrogenation, although 2-cyclohexanone was obtained in lower extent than phenol. The presence of alumina or chromium in the catalyst composition favors the dehydration reactions, obtaining cyclohexene as the main impurity and in minor amount 2-cyclohexyliden-cyclohexanone.

Phenol and condensation impurities formation rates increase as the cyclohexanone concentration does, what suggests that these impurities are probably formed from cyclohexanone. This fact also explains the the maximum of cyclohexanone yield observed at low WHSV.

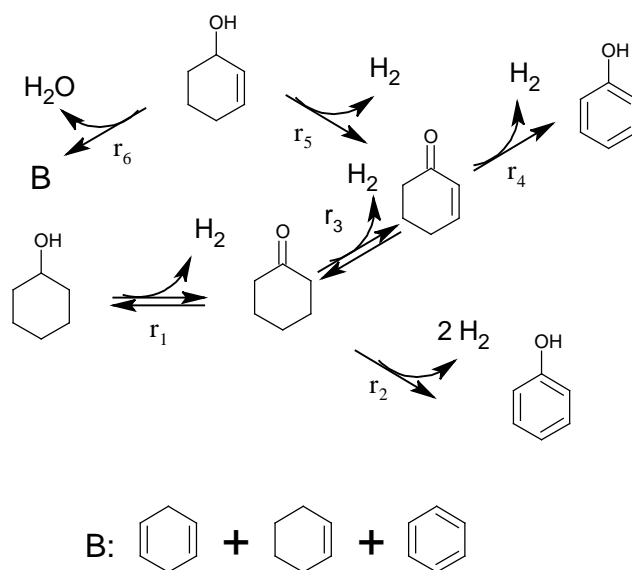
- Both Cu-Cr and Cu-Zn catalysts exhibited higher stability and cyclohexanone selectivity in all the range of time on stream studied (400 h). A relativity fast deactivation of the catalysts was observed (around 60-100 h), then a cyclohexanol steady state conversion was reached. The characterization of the used catalysts indicated an increase of the crystallite size of metallic copper and the formation of coke deposits at high *tos*. The apparent surface area and the pore volume were not quite affected.
- The regeneration catalyst process consisted in the carbon burn-off, followed by the copper oxide reduction in hydrogen flow. The carbonaceous deposits were totally removed but the crystallite size of metallic copper are similar or even higher than the fresh catalyst. The initial values of activity and selectivity were not achieved by the Cu-Cr regenerated catalyst. However, the Cu-Zn catalyst recovered its intial catalytic activity, in spite of the increase of the copper crystallite size. These results indicate that the contribution of coke formation on the catalyst deactivation is more relevant

than the partial sinterization observed in the catalytic phase (Cu^0), therefore there is a close relationship between the loss of activity and coke formation.

- Cu-Zn catalyst was selected for the kinetic discrimination model of cyclohexanol dehydrogenation to cyclohexanone, because of the highest catalytic activity and selectivity, and better regeneration capacity.
- The proposed kinetic equation for the main reaction was based on the Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson model, which considers the cyclohexanol and cyclohexanone adsorption. It was found that hydrogen adsorption was almost negligible.

$$r_1 = \frac{\exp\left(16.96 - \frac{6896}{T}\right) \cdot \left[P_{OL} - \frac{P_{H_2} \cdot P_{ONE}}{\exp\left(13.91 - \frac{7515}{T}\right)} \right]}{1 + 0.864 \cdot P_{OL} + 1.610 \cdot P_{ONE}}$$

- Phenol was obtained as the main impurity with Cu-Zn catalyst. The results suggest that phenol is obtained from cyclohexanone dehydrogenation, not from the cyclohexanol aromatization, as it is usually considered in the literature.
- 2-Cyclohexenone was also formed in lower extent in the cyclohexanol dehydrogenation process with Cu-Zn catalyst. However, the transformation of this impurity, even in this low amount, in the following stage during caprolactam production has a dramatically negative effect, in the quality of the nylon, after polymerization. 2-Cyclohexenone can be produced from cyclohexanone and 2-cyclohexenol dehydrogenation reactions. 2-Cyclohexenol is an usual impurity that accompanies cyclohexanol.
- Cyclohexanone dehydrogenation to 2-cyclohexenone is a reversible reaction, with a low value of the equilibrium constant. Therefore, the presence of hydrogen in the reaction media can induce the reaction of 2-cyclohexenone to cyclohexanone.
- Phenol can also be formed from 2-cyclohexenone dehydrogenation, although under industrial operating conditions the majority of phenol comes from cyclohexanone.
- The proposed reaction scheme is shown in the following Figure 6.1:



- r_1 : dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanona
- r_2 : dehydrogenation of cyclohexanona to phenol
- r_3 : dehydrogenation of cyclohexanone to 2-cyclohexenona
- r_4 : dehydrogenation of 2-cyclohexenone to phenol
- r_5 : dehydrogenation of 2-cyclohexenol to 2-cyclohexenone
- r_6 : dehidratación de 2-cyclohexenol to B

Figure 6.1. Reaction scheme proposed for cyclohexanol and 2-cyclohexenol dehydrogenations.

- A detailed kinetic model of the impurities formation from Figure 6.1 with Cu-Zn catalyst has been development and validated. This model includes the formation and disappearance of phenol and 2-cyclohexenone, and it is able to successfully predict the impurities concentration at different times on stream and temperatures. The kinetic expressions of the different rates are summarized as follows:

$$r_2 = \frac{\exp\left(23.65 - \frac{13506}{T}\right) \cdot P_{ONE}}{1 + 0.864 \cdot P_{OL} + 1.610 \cdot P_{ONE}}$$

$$r_3 = \frac{\exp\left(21.86 - \frac{12067}{T}\right) \cdot \left[P_{ONE} - \frac{P_{H_2} \cdot P_{CXENONE}}{\exp\left(11.61 - \frac{10689}{T}\right)} \right]}{1 + 0.864 \cdot P_{OL} + 1.610 \cdot P_{ONE}}$$

$$r_4 = \frac{\exp\left(3.51 - \frac{1298}{T}\right) \cdot P_{CXENONE}}{1 + 0.864 \cdot P_{OL} + 1.610 \cdot P_{ONE}}$$

$$r_5 = \frac{\exp\left(10.93 - \frac{3603}{T}\right) \cdot P_{CXENOL}}{1 + 0.864 \cdot P_{OL} + 1.610 \cdot P_{ONE}}$$

$$r_6 = \frac{\exp\left(15.20 - \frac{6582}{T}\right) \cdot P_{CXENOL}}{1 + 0.864 \cdot P_{OL} + 1.610 \cdot P_{ONE}}$$

- Cu-Zn catalyst is partially deactivated by coke formation, suggesting the existence of an intrinsic relationship between the loss of catalytic activity and the formation of these deposits.
- The catalytic activity decreases with the coke content increase, obtaining a residual activity at high times on stream, also related to lower coke formation rates. Higher rates of coke formation and lower residual cyclohexanol conversion are obtained when cyclohexanone concentration increases in the feed. On the contrary, the decay of cyclohexanol conversion is lower when hydrogen is fed into the reactor. This lower conversion decay is also associated to the lower carbon content obtained in this case, suggesting that the presence of hydrogen prevents the coke formation.
- Coke deposition took place homogeneously over the entire catalyst surface, according to the XPS analysis. Meanwhile, the TGA and RMN results indicated the preferential formation of soft coke at these experimental conditions. This coke is mainly composed of more mobile carbonaceous residues or physisorbed products or side products, comprising mainly non-substituted cycling aromatic compounds.
- The deactivation kinetic model takes into account the effect of the feed composition on the deactivation rate, and the presence of a residual activity, also dependent of this composition. The expression of the proposed kinetic model is expressed as follows:

$$-\frac{da}{dt} = r_d = \frac{0.036 \cdot P_{OL} + 0.069 \cdot P_{ONE}}{1 + 2.132 \cdot P_{H2}} \cdot \left(a - \frac{0.408}{1 + 1.975 \cdot P_{ONE}} \right)$$

The kinetic model is able to predict the evolution of composition and catalytic activity with the time on stream and space time, at different feed compositions, and at different points of the fixed-bed reactor.

CAPÍTULO 7

NOMENCLATURA

7. NOMENCLATURA

a	actividad
a_r	actividad residual
a_{rd}	valor constante de la actividad residual
B	suma de productos procedentes de la deshidratación del 2-ciclohexenol
BZN	benceno
C_j	concentración del compuesto j , mg/kg
C_{j0}	concentración inicial del compuesto j , mg/kg
C_{jL}	concentración del compuesto j en la fase condensada a la salida del reactor, mg/kg _L
C_{pj}	capacidad calorífica, J/mol·K
C_c	concentración de coque, g C/g _{cat}
C_{OLo}	concentración inicial de ciclohexanol, mmol/kg
$CXCXOL$	2-ciclohexil-ciclohexanol
$CXCXONA$	2-ciclohexil-ciclohexanona
$CXECXOL$	2-ciclohexiliden-ciclohexanol
$CXECXONA$	2-ciclohexiliden-ciclohexanona
$1,3-CXENO$	1,3-ciclohexadieno
$CXENO$	ciclohexeno
$CXENOL$	2-ciclohexenol
$CXENONA$	2-ciclohexenona
D	termino de adsorción
d_p	diámetro de partícula, mm
E_i	energía de activación de la reacción i , J/mol
F_j	flujo molar del compuesto j , mmol/h
F_{OLo}	flujo molar inicial de ciclohexanol, mmol/h
F_j	flujo molar del compuesto j , mmol/h
FBR	reactor de lecho fijo
$GHSV$	gas hourly space velocity, h ⁻¹
ΔG	energía libre de Gibbs, J/mol
H_2	hidrogeno
H_2O	agua
ΔH_{fj}	entalpía de formación del compuesto j , J/mol

ΔH_{fj}^0	entalpía estándar de formación del compuesto j, J/mol
ΔH_r	entalpía de reacción, kJ/mol
K_e	constante de equilibrio
K_j	constante de adsorción del compuesto j, atm ⁻¹
K'_j	constante de adsorción del compuesto j, atm ^{-1/2}
K_{0j}	factor preexponencial de adsorción del compuesto j, atm ⁻¹
K_{pi}	constante de equilibrio de la reacción i, atm
k_i	constante cinética de la velocidad de reacción i, mmol/atm·g _{cat} ·h
k_{0i}	factor preexponencial de la reacción, mmol/atm·g _{cat} ·h
k_{dOL}	constante cinética de desactivación del ciclohexanol para la velocidad de desactivación de la deshidrogenación de ciclohexanol, mmol/g _{cat} ·h·atm
k_{dONE}	constante cinética de desactivación de la ciclohexanona para la velocidad de desactivación de la deshidrogenación de ciclohexanol, mmol/g _{cat} ·h·atm
k_{dH_2}	constante de adsorción de hidrogeno para la velocidad de desactivación, atm ⁻¹
k_{rd}	constante de adsorción para la actividad residual, atm ⁻¹
M_j	peso molecular del compuesto j, mg/mmol
$NSQR$	suma de residuos al cuadrado normalizada, $\sum \left(\frac{X_{OL}^{Experimental} - X_{OL}^{Predicted}}{X_{OL}^{Experimental}} \right)^2$
OL	ciclohexanol
ONA	ciclohexanona
p	relación caudal másico de líquido a caudal másico total, kg _L /kg _w
P_{H_2}	presión parcial de hidrogeno, atm
P_{OL}	presión parcial de ciclohexanol, atm
P_{ONE}	presión parcial de ciclohexanona, atm
P_T	presión total, atm
P_j	presión parcial del compuesto j, atm
P_{j0}	presión parcial inicial del compuesto j, atm
$PhOH$	fenol
PZ	número de permanganato, min
Q_L	caudal másico de liquido alimentado al reactor, kg/h
Q_G	caudal másico de gas alimentado al reactor, kg/h
r	velocidad de reacción de la deshidrogenación de ciclohexanol, mmol/g _{cat} ·h
r_0	velocidad inicial de reacción de la deshidrogenación de ciclohexanol, mmol/g _{cat} ·h

r_d	velocidad de desactivación de la deshidrogenación de ciclohexanol, mmol/g _{cat} ·h
r_i	velocidad de reacción de i, mmol/g _{cat} ·h
R^2	factor de correlación
R	constante de los gases ideales, J/mol·K
R_j	velocidad de producción, mmol/g _{cat} ·h
r_p	radio de partícula, nm
S_{BET}	área superficial BET, m ² /g
S_{H2imp}	selectividad a impurezas de deshidrogenación
SQR	suma de residuos al cuadrado, $\sum(X_{OLexperimental} - X_{OLpredicted})^2$
ΔS_{ff}^0	entropía estándar de formación del compuesto j, J/mol·K
ΔS_j	entropía de formación del compuesto j, J/mol·K
t	tiempo, h
tos	time on stream, h
T	temperatura, K
V_p	volumen de poros, cm ³ /g
VB	contenido en bases volátiles, m _{eq} =kg
W	peso de catalizador en el reactor, g
W/F_{OLo}	relación peso de catalizador a flujo molar inicial de ciclohexanol, g _{cat} ·h/mol
W/Q_L	relación peso de catalizador a caudal másico, g _{cat} ·h/kg
$WHSV$	weight hourly space velocity, h ⁻¹
X_{OL}	conversión de ciclohexanol
X_{OLe}	conversión de ciclohexanol de equilibrio
X_j	conversión del compuesto j
y_{jo}	fracción molar inicial del compuesto j
y_j	fracción molar inicial del compuesto j
Y_j	rendimiento del compuesto j
Y_{ONA}	rendimiento a ciclohexanona, %
Y_{H2O}	rendimiento a agua, %
Y_{H2}	rendimiento total a hidrogeno, %
Y_{H2imp}	rendimiento a hidrogeno de impurezas, %

Letras griegas

ε_{OL}	factor de expansión del ciclohexanol
--------------------	--------------------------------------

ρ_p	densidad de partícula, g/cm ³
ρ_L	densidad de lecho, g/cm ³
Δ	diferencia
v_j	coeficiente estequiométrico del compuesto j
σ_{st}	desviación estándar, $\sqrt{\frac{\sum(X_{OL}^{experimental} - X_{OL}^{predicted})^2}{n}}$

Subíndices

<i>B</i>	compuesto B
<i>CXENOL</i>	2-ciclohexenol
<i>CXENONA</i>	2-ciclohexenona
<i>H2</i>	hidrogeno
<i>i</i>	reacción
<i>j</i>	compuesto
<i>L</i>	liquido
<i>N2</i>	nitrógeno
<i>n-C12</i>	dodecano
<i>OL</i>	ciclohexanol
<i>ONA</i>	ciclohexanona
<i>PhOH</i>	fenol
<i>W</i>	referido a caudal total
0	referido a la entrada al reactor
1	deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona
2	deshidrogenación de ciclohexanona a fenol
3	deshidrogenación de ciclohexanona a 2-ciclohexenona
4	deshidrogenación de 2-ciclohexanona a fenol
5	deshidrogenación de 2-ciclohexenol a 2-ciclohexenona
6	deshidratación del 2-ciclohexenol a B

CAPÍTULO 8

BIBLIOGRAFÍA

8. BIBLIOGRAFÍA

Aguayo A.T., Arandes J.M., Romero A., Bilbao J., Optimization of the preparation of a catalyst under deactivation. 1. Control of its kinetic behavior by electing the preparation conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26 (1987) 2403–2408.

Allinger N.L., Cava M., Organic chemistry, 1st ed.; Worth: New York, 1971.

Annaland N.S., Kuipers J.A.M., Swaaij W.P.M., A kinetic rate expression for the time-dependent coke formation rate during propane dehydrogenation over a platinum alumina monolithic catalyst, *Catal. Today* 66 (2001) 427-436.

Aramendía M., Borau V., Jimenéz C., Marinas J.M. , Romero F.J., The Selectivity of sodium carbonate-doped zinc phosphate in the gas-phase dehydrogenation-dehydration of cyclohexanol, *J. Catal.* 151 (1995a) 44-49.

Aramendía M., Borau V., Jimenéz C., Marinas J.M. , Romero F.J., Navio J.A., Barrios J., Modification of the activity of $Mg_3(PO_4)_2$ in the gas-phase conversion of cyclohexanol by addition of sodium-carbonate, *J. Catal.* 157 (1995b) 97-108.

Athappan R., Srivastava R.D., Kinetic of parallel dehydrogenation and dehydration of cyclohexanol on NiO- Al_2O_3 catalyst systems. *AIChE J.* 26 (1980) 517-521.

Bai G., Wang H., Ning H., He F., Chen G., Effect of carriers and additives on the activity and stability of copper-based catalysts for the dehydrogenation of cyclohexanol, *React. Kinet. Catal. Lett.* 94 (2008) 375-383.

Bai G., Fan X., Wang H., Xu J., He F., Ning H., Effects of the preparation methods on the performance of the Cu–Cr–Fe/ γ - Al_2O_3 catalysts for the synthesis of 2-methylpiperazine. *Catal. Commun.* 10 (2009) 2031-2035.

Bartholomew C.H., in B. Delmon, G.F. Froment (Eds.), Catalyst deactivation 1997, *Stud. Surf. Sci. Catal.* vol. 88, Elsevier, Amsterdam, 1994.

Bartholomew C.H., Fuentes G.A. (Eds.), Catalyst deactivation 1997, *Stud. Surf. Sci. Catal.* vol. 111, Elsevier, Amsterdam, 1997.

Bartholomew C.H., Mechanisms of catalyst deactivation, *Appl. Catal. A Gen.* 212 (2001) 17-60.

- Bautista** F.M., Campelo J.M., García A., Luna D., Marinas J.M., Quirós R.A., Romero A. A., Influence of acid–base properties of catalysts in the gas-phase dehydration-dehydrogenation of cyclohexanol on amorphous AlPO_4 and several inorganic solids. *Appl. Catal. A Gen.* 243 (2003) 93-107.
- Benito** P.L., Gayubo A.G., Aguayo A.T., Castilla M., Bilbao J., Concentration-dependent kinetic model for catalyst deactivation in the MTG process, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 81–89.
- Biniak** S., Szymanski G., Siedlewski J., Swiatkowski A., The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups, *Carbon* 35 (1997) 1799-1810.
- Breen** J.P., Ross J.R.H., Methanol reforming for fuel-cell applications: Development of zirconia-containing Cu-Zn-Al catalysts, *Catal. Today* 51 (1999) 521-533.
- Butt** J.B., Chemical Reactor Engineering—Washington, *Adv. Chem. Ser.* 109 (1972) 259.
- Campbell** J.S., Influences of Catalyst Formulation and Poisoning on the Activity and Die-Off of Low Temperature Shift Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 9 (1970) 588-595.
- Campos-Martin** J.M., Guerrero-Ruiz A., Fierro J.L.G., Structural and surface properties of CuO-ZnO-Cr₂O₃ catalysts and their relationship with selectivity to higher alcohol synthesis. *J. Catal.* 156 (1995) 209-212.
- Cesar** D.V., Pérez C.A., Salim V.M.M., M. Schmal M., Stability and selectivity of bimetallic Cu-Co/SiO₂ catalysts for cyclohexanol dehydrogenation, *Appl. Catal. A* 176 (1999) 205-212.
- Chary** K.V.R., Seela K.K., Naresh D., Ramakanth P., Characterization and reductive amination of cyclohexanol and cyclohexanone over Cu/ZrO₂ catalysts, *Catal. Commun.* 9 (2008) 75-81.
- Chinchen** G.C., P.J. Denny, J.R. Jennings, M.S. Spencer, K.C. Waugh, Synthesis of methanol: Part 1. Catalysts and kinetics, *Appl. Catal.* 36 (1988) 1-65.
- Ching-Yeh** S., Chen S., Tsai J.C., Lin S.I., Effect of zinc addition on copper catalyst in isoamyl alcohol dehydrogenation, *Appl. Catal. A Gen.* 198 (2000) 95-102.
- Chu** Ch., Effect of adsorption on fouling of catalyst pellets, *Ind. Eng. Chem. Fund.* 7 (1968) 509–514.

Corella J., Asua J. M., Kinetic equations of mechanistic type with nonseparable variables for catalyst deactivation by coke. Models and data analysis methods, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 21 (1982) 55–61.

Cotton F.A., Wilkinson G., Advanced inorganic chemistry, 3rd ed.; Wiley: New York, 1972.

Cumberley A.H., Mueller M.B., Equilibrium studies on the dehydrogenation of primary alcohols. II. Cyclohexanols. *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1947) 1535- 1536.

De Pauw R.P., Froment G.F., Deactivation of a platinum reforming catalyst in a tubular reactor, *Chem. Eng. Sci.* 30 (1975) 789-801.

Desimoni E., Casella G.I., Morone A., Salvi A.M., XPS determination of oxygen containing functional groups on carbon-fibre surfaces and the cleaning of these surfaces, *Surf. Interface Anal.* 15 (1990) 627-634.

Denny P.J., Twigg M.V., in: B. Delmon, G.F. Froment (Eds.), Catalyst Deactivation, Elsevier, Amsterdam, 1980.

Dumez F.J., Froment G.F., Dehydrogenation of 1-butene into butadiene. Kinetics, catalyst coking, and reactor design, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 15 (1976) 291–301.

Eberly Jr. P.E., Kimberlin Jr. C.N., W.M. Miller, H.V. Drushel, Coke formation on silica-alumina cracking catalysts, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 5 (1966) 193–198.

Erofeev B.V., Skirigan E.A., Equilibrium of cyclohexanol dehydrogenation studied by using a fluidized catalyst bed, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* 43 (1969) 139-144.

Evans J.W., Wainwright M.S., Bridgewater A.J., Young D.J., On the determination of copper surface area by reaction with nitrous oxide, *Appl. Catal.* 7 (1983) 75-83.

Fogler H.S., Elementos de ingeniería de las reacciones químicas, Prentice-Hall, 3^o ed., México, 2001.

Fonseca A., Zeuthen P., Nagy J.B., ¹³C n.m.r. quantitative analysis of catalyst carbon deposits, *Fuel* 75 (1996) 1363-1376.

Fodor L., Method for reducing cyclohexenone content of a cyclohexenone-containing organic mixture, U.S. Patent 7,199,271, 2007.

Forzatti P., Buzzi-Ferraris G., Morbidelli M., Carrà S., Deactivation of the catalysts. 1. Aspects chemical and kinetic, *Int. Chem. Eng.* 24 (1984) 60-73.

Fridman V.Z., Davydov A.A., Dehydrogenation of cyclohexanol on copper-containing catalysts: I. The influence of the oxidation state of copper on the activity of copper sites. *J. Catal.* 195 (2000) 20-30.

Fridman V.Z., Davydov A.A., Reply to Tétényi and Paál, *J. Catal.* 208 (2002) 497-498.

Fridman V.Z., Davydov A.A., Titievsky K., Dehydrogenation of cyclohexanol on copper-containing catalysts: II. The pathways of the cyclohexanol dehydrogenation reaction to cyclohexanone on copper-active sites in oxidation state Cu^0 and Cu^+ , *J. Catal.* 222 (2004) 545-557.

Froment G.F., Bischoff K.B., Non-steady state behaviour of fixed bed catalytic reactors due to catalyst fouling, *Chem. Eng. Sci.* 16 (1961) 189-201.

Froment G.F., Bischoff K.B., Chemical Reactor Analysis and Design, 2^a ed., John Wiley, New York, 1990.

Froment G.F., Kinetic modeling of hydrocarbon processing and the effect of catalyst deactivation by coke formation, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 50 (2008) 1-18.

Fuentes G.A., Catalyst deactivation and steady-state activity: A generalized power-law equation model, *Appl. Catal.*, 15 (1985) 33-40.

Garbassi F., Petrini G., XPS study on the low-temperature CO shift reaction catalyst: I. The unreduced copper-zinc system, *J. Catal.* 90 (1984) 106-112.

García-Ochoa F., Santos A., Deactivation of a silica-alumina catalyst by coke deposition. *Ind Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 2626-32.

Gayubo A.G., Arandes J.M., Olazar M., Aguayo A.T., Bilbao J., Calculation of the kinetics of deactivation by coke of a silica-alumina catalyst in the dehydration of 2-ethylhexanol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 458-465.

Gayubo A.G., Arandes J.M., Aguayo A.T., Olazar M., Bilbao J., Contributions to the calculation of coke deactivation kinetics. A comparison of methods, *Chem. Eng. J.* 55 (1994) 125-134.

Gayubo A.G., Aguayo A.T., Alonso A., Bilbao J., Kinetic modeling of the methanol-to-olefins process on a silicoaluminophosphate (SAPO-18) catalyst by considering deactivation and the formation of individual olefins, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 1981–1989.

Gut G., Jaeger R., Kinetics of the catalytic dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone on a zinc oxide catalyst in a gradientless reactor, *Chem. Eng. Sci.* 37 (1982) 319-326.

Heineke D., Meissner R., Hesse M., Gehrken H.P., Method for producing oxidic catalysts containing copper with oxidation number >0, U.S. Patent 6,716,789 B1, 2004.

Herman R.G., Klier K., Simmons G.W., Finn B.P., Bulko J.B., Kobylinski T.P., Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂: I. Phase composition, electronic properties, and activities of the Cu/ZnO/M₂O₃ catalysts, *J. Catal.* 56 (1979) 407-429.

Hesse M., Meier H., Zeeh. B., Métodos espectroscópicos en Química Orgánica, Ed. Síntesis (Georg Thieme Verlag, Stuttgart-Nueva York), Madrid, 1995.

Hughes R., Deactivation of Catalysts, Academic Press, New York, 1994.

ICIS Chemical Business. Informe sobre la ε-caprolactama, <http://www.icis.com/Articles/2010/11/22/9411972/european-chemical-profile-caprolactam.html>, 2011

Ji D., Zhu W., Wang Z., Wang G., Dehydrogenation of cyclohexanol on Cu-ZnO/SiO₂ catalysts: The role of copper species, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1891-95.

Jodra L.G., Romero A., Corella J., Kinetics and mechanism of copper/asbestos catalyst poisoning in the gas-phase dehydrogenation of benzyl alcohol, *An. Quim. Ser. A.* 72 (1976) 823-828.

Jodra L.G., Romero A., García-Ochoa F., Aracil J., Impurity content and quality definition of commercial ε-caprolactam, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 20 (1981) 562-566.

Jun K.-W., Shen W.-J., Rama Rao K.S., Lee K.-W., Residual sodium effect on the catalytic activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ in methanol synthesis from CO₂ hydrogenation, *Appl. Catal. A Gen.* 174 (1998) 231-238.

Kabo G.J., Thermodynamic properties of cyclohexanol and cyclohexanone, *J. Chem. Thermodyn.* 20 (1988) 429-437.

Kamiguchi S., Nishida S., Kodomari M., Chihara T., Catalytic hydrodehydrogenation of cyclohexanone, hydrogenation of 2-cyclohexen-1-one, and dehydrogenation of cyclohexene over a Mo chloride cluster with an octahedral metal framework, *J. Cluster Sci.* 16 (2005) 77-91.

Kelly, K. K., Matthews, J. S., Preparation and purification of 2-(1-cyclohexenyl)cyclohexanone. *J. Chem. Eng. Data* 14 (1969) 276-277.

Kitamura T., Catalyst for dehydrogenation of cyclohexanol and method for preparation thereof, European Patent 1 382 3879 A1, 2004.

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 6., 4 ed., 1998.

Krishna Reddy G., Rama Rao K.S., Kanta Rao P., Effect of support modification by carbon coverage in the dehydrogenation activity of Cu/Al₂O₃ catalyst, *Catal. Lett.* 59 (1999) 157-160.

Kondelikova J., Falgova I., Kralicek J., Kubanek V., Study of the possibility of evaluating the quality of 6-caprolactam by polymerization tests, *Chem Vlakna* 27 (1977) 173-177.

Landau M.V., Kogan S.B., Tavor D., Herskowitz M., Koresh J.E., Selectivity in heterogeneous catalytic processes, *Catal. Today* 36 (1997) 497-510.

Levenspiel O., Experimental search for a simple rate equation to describe deactivating porous catalyst particles, *J. Catal.*, 25 (1972) 265-272.

Levenspiel O., Flujo de fluidos en intercambio de calor, Reverté, Barcelona, 1998.

Li C.L., Novaro O., Bokhimi X., Muñoz E., Boldú J.L., Wang J.A., López T., Gómez R., Batina N., Coke formation on an industrial reforming Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Catal. Lett.* 65 (2000) 209-216.

Li G., Hu L., Hill J.M., Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation, *Appl. Catal. A Gen.* 301 (2006) 16-24.

Liaw B.J., Chen Y.Z., Liquid-phase synthesis of methanol from CO₂/H₂ over ultrafine CuB catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 206 (2001) 245-256.

Lin Ch.Ch., Park S.W., Hatcher Jr. W.J., Zeolite catalyst deactivation by coking, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 22 (1983) 609-614.

Lin Y-M, Wang I., Yeh C-T., Activity stability of a copper(II) oxide-zinc(II) oxide catalyst for oxidative dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone, *Appl. Catal.* 41 (1988) 53-63.

Marchi A.J., Fierro J.L.G., Santamaria J., Monzon A., Dehydrogenation of isopropyl alcohol on a Cu/SiO₂ catalyst: a study of the activity evolution and reactivation of the catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 142 (1996) 375-386.

Marcilla A., Beltrán M.I., Gómez-Siurana A., Navarro R., Valdés F., A global kinetic model as a tool to reproduce the deactivation behaviour of the HZSM-5 zeolite in the catalytic cracking of low-density polyethylene, *Appl. Catal. A Gen.* 328 (2007) 124-131.

McNabb A.J., Lewno K.A., Sink R.M., Dehydrogenation catalysts and methods, U.S. Patent 6,376,422 B1, 2002.

Meinhold R.H., Bibby D.M., ¹³C CPMAS n.m.r. study of coke formation on HZSM-5, *Zeolites* 10 (1990) 121-130.

Mendes F.T.M., Schmal M., The cyclohexanol dehydrogenation on Rh-Cu/Al₂O₃ catalysts: 2. Chemisorption and reaction, *Appl. Catal. A* 163 (1997) 153-164.

Menta S., Simmons G.W., Klier K., Herman R.G., Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂: II. Electron microscopy (TEM, STEM, microdiffraction, and energy dispersive analysis) of the Cu/ZnO and Cu/ZnO/Cr₂O₃ catalysts. *J. Catal.* 57 (1979) 339-360.

Mishra B.J., Rao G.R., Promoting effect of ceria on the physicochemical and catalytic properties of CeO₂-ZnO composite oxide catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 243 (2006) 204-213.

Morita M., Kawashima E., Nomura K., Sumi M., Hirai E., Catalytic dehydrogenation of cyclohexanol in gas phase. *Kanazawa Daigaku, Kogakuba Keyo* 5 (1970) 389-397.

Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D.. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, in: J. Chastain, R.C. King Jr. (Eds.), Physical Electronics Inc., Eden Prairie, Minnesota, 1995.

Moulijn J.A., van Diepen A.E., Kapteijn F., Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do?, *Appl. Catal. A Gen.* 212 (2001) 3-16.

Mueller K.H., Goerhe O., Process for the purification of cyclohexanone, U.S. Patent 3,251,753, 1966.

Murthy A.K., Hsieh D.Y., Cyclohexanone distillation process, US Patent 4,306,944, 1981.

Nagaraja B.M. , Siva Kumar V., Shashikala V., Padmasri A.H., Sreevardhan Reddy S., Raju B.D., Rama Rao K.S., Effect of method of preparation of copper -magnesium oxide catalyst on the dehydrogenation of cyclohexanol, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 223 (2004) 339-345.

Nagaraja B.M., Padmasari A.H., P. Seetharamulu, K. Hari Prasad Reddy, B. David Raju, K.S. Rama Rao. A highly active Cu-MgO-Cr₂O₃ catalyst for simultaneous synthesis of furfuryl alcohol and cyclohexanone by a novel coupling route-Combination of furfural hydrogenation and cyclohexanol dehydrogenation, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 278 (2007) 29-37.

Nam I.S., Kittrell J.R., Use of catalyst coke content in deactivation modeling, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 23 (1984) 237–242.

Nikiforova N.V., Zhavnerko K.A., Dehydrogenation of cyclohexanol with copper on various carriers, *Petrol. Chem. URSS* 14 (1974) 25-31.

Orizarisky I.V., Petrov L.A., Petrova M.V., Kinetics of dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone on a bag type copper-alloy catalyst, *React. Kinet. Catal. Lett.* 17 (1981) 427-431.

Petrini G., Montino E., Bossi A., Garbassi E., in: G. Pancelet (ed.), Preparation of Catalysts 3, Elsevier, Amsterdam, 1983.

Pleseck J., Condensation reactions of the aldol type. II. Self-condensation of cyclohexanone. *Chemické Listy pro Vědu a Průmysl*, 50 (1956) 252-257.

Pradhan A.R., Wu J.F., Jong S.J., Tsai T.C., Liu S.B., An ex-situ methodology for characterization of coke by TGA and ¹³C CP-MAS NMR spectroscopy. *Appl. Catal. A Gen.* 165 (1999) 489-497.

Rao C.N., Ultraviolet and visible spectroscopy chemical applications, 3rd ed.; Butterworth: London, 1975.

Rao K.S.R., Burri d.R., Sankarasubbier N., Aytam H.P., Vasireddy S., Veldurthi S., Podilla S., Reddy S.S., Vapor phase catalytic process for simultaneous furfural hydrogenation and cyclohexanol dehydrogenation, Patent U.S. 7,015,359 B1, 2006.

Reddy B.M., Ratnam K.J., Saikia P., Characterization of CaO–TiO₂ and V₂O₅/CaO–TiO₂ catalysts and their activity for cyclohexanol conversion, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 252 (2006) 238-244.

Reddy B.M., Ratnam K.J., Saikia P., Thrimurthulu G., Influence of alkaline earth metal on acid–base characteristics of $V_2O_5/MO-TiO_2$ (M = Ca, Sr and Ba) catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 276 (2007) 197-204.

Ritz J., Fuchs H., Kieczka H., Moran W.C., Caprolactam. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Cambell, F. Th., Pfefferkorn, R., Rounsaville, J. R., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim Vol. A5 (1986) 31-50.

Rodriguez J.A., Kim J.Y., Hanson J.C., Perez M., Frenkel A.I., Reduction of CuO in H_2 : in situ time-resolved XRD studies, *Catal. Lett.* 85 (2003) 247-254.

Romero A., Santos A., Yustos P., Dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone: Influence of methylcyclopentanols on the impurities obtained in ϵ -caprolactam, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3654–3361.

Romero A., Santos A., Yustos P., Effect of methyl- δ -valerolactams on the quality of ϵ -caprolactam. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 1557-1560.

Romero A., Santos A., Yustos P., Rodriguez S., Kinetic study of the oxidation of ϵ -caprolactam impurities with permanganate for PZ estimation, *J. Ind. Eng. Chem.* 11 (2005) 1-7.

Romero A., Santos A., Escrig D., Simón E., Lorenzo D., Pardo F., Optimización de la pureza de la ciclohexanona para aumentar la calidad de la caprolactama, Proyecto TRACE PET2008_0130, convenio *Ube Chemical Europa-Universidad Complutense de Madrid*, 2009-2012.

Rovskii V.A., Medvedeva O.N., Bel'skaya R.I., Kol'tsov N.I., Kiperman S.L., The kinetic of the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone on a modified copper-magnesium catalyst, *Russ. Chem. Bull.* 30 (1981) 366-368.

Rynkowski J.M., Paryjczak T., Lenik M., On the nature of oxidic nickel phases in $NiO/\gamma-Al_2O_3$ catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 106 (1993) 73-83.

Sahoo S.K., Rao P.V.C., D. Rajeshwer, K.R. Krishnamurthy, I.D. Singh, Structural characterization of coke deposits on industrial spent paraffin dehydrogenation catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 244 (2003) 311-321.

Santos A., García-Ochoa F., Romero A., Determination of deactivation kinetic parameters, II. Data from integral reactors, *React. Kinet. Catal. Lett.* 40 (1989a) 163-170.

Santos A., García-Ochoa F., Romero A., Determination of deactivation kinetic parameters, I. Data from differential reactors, *React. Kinet. Catal. Lett.* 40 (1989b) 157-162.

Satterfield C.N., Heterogeneous Catalysis in industrial practice, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1991.

Sheldon R.A., Van Santen R.A., Catalytic oxidation: principles and applications, World Scientific Publishing, London, 1995, pp. 8-11, 196-198.

Shiau C.-Y., Lee Y.R., Characterization and dehydrogenation activity of Cr-added electroless plated copper catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 220 (2001) 173–180.

Sierra I., Ereña J., Aguayo A.T., Olazar M., Bilbao J., Deactivation kinetics for direct dimethyl ether synthesis on a CuO–ZnO–Al₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 481–489.

Siva Kumar V., Sreevardhan Reddy S., Padmasri A.H., Raju B.D., Ajitkumar Reddy I., Rama Rao K.S.. Role of CO/CO₂ co-feeding in the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone over Cu–ZnO based catalysts, *Catal. Commun.* 8 (2007) 899-905.

Sivaraj C.H., Mahipal Reddy B., Kanta Rao P., Selective dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone on Cu-ZnO-Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal.* 45 (1988) L11-L14.

Suh M.S., Park S.E., Lee C.H., Lee M.H., process for producing a high purity caprolactam, U.S. Patent 6,245,907 B1, 2001.

Téténtyi P., Paál Z., Comment on “Dehydrogenation of cyclohexanol on copper containing catalysts. I. The influence of the oxidation state of copper on the activity of copper sites” by V. Z. Fridman and A. A. Davydov (*J. Catal.*195, 20 (2000)). *J. Catal.* 208 (2002) 494-496.

Twigg M.V., Catalyst Handbook 2nd, Ed. Wolfe (1989) Chapter 6.

Twigg M.V., Spencer M.S., Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions, *Appl. Catal. A Gen.* 212 (2001) 161-174.

Wang Z., Xi J., Wang W., Lu G.. Selective production of hydrogen by partial oxidation of methanol over Cu/Cr catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 191 (2003) 123-124.

Wang H., Chen L., Bai G., Luan D., Li Y., Yan X., Zhang Y., Xing J., Study on deactivation of Cu–Zn–Al catalysts in the synthesis of N-ethylethylenediamine, *Catal. Comm.* 8 (2007) 145–149.

Weissermel K., Arpe H.-J., Industrial organic chemistry, Wiley-VCH, 4th ed., Weinheim, **2003**.

Wittcof H.A., Reuben B.G., Industrial organic chemical. Ed. John Wiley & Sons, inc., **1996**.

Wolf E.E., Petersen E.E., Kinetics of deactivation of a reforming catalyst during methylcyclohexane dehydrogenation in a diffusion reactor, *J. Catal.*, 46 (**1997**) 190-203.

Wolf E.E., Alfani F., Catalyst deactivation by coking, *Catal. Rev.* 24 (**1982**) 329-371.

Zhang M., Li W., Guan N., Tao K., Kinetics study on catalytic dehydrogenation of cyclohexanol. *Chem. J. Chinese U.* 23 (**2002**) 861-865.

Zurbano L., Evolución de impurezas en el proceso de fabricación de caprolactama. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, **2007**.