



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 193**

51 Int. Cl.:
C07C 2/74 (2006.01)
C07C 13/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08797656 .9**
96 Fecha de presentación : **12.08.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2200955**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.06.2010**

54 Título: **Procedimiento para producir ciclohexilbenceno.**

30 Prioridad: **21.09.2007 US 974312 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.09.2011

73 Titular/es: **EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS Inc.**
5200 Bayway Drive
Baytown, Texas 77520-2101, US

72 Inventor/es: **Chen, Tan-Jen;**
Cheng, Jane, C.;
Helton, Terry, E. y
Buchanan, J., Scott

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 365 193 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir ciclohexilbenceno

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUD RELACIONADA

5 Esta solicitud reivindica prioridad de la solicitud de patente provisional de Estados Unidos nº 60/974.312 presentada el 21 de septiembre de 2007, cuya divulgación se incorpora en el presente documento como referencia en su totalidad.

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir ciclohexilbenceno y, opcionalmente, para convertir el ciclohexilbenceno resultante en fenol y ciclohexanona.

ANTECEDENTES

El fenol es un importante producto de la industria química y es útil, por ejemplo, en la producción de resinas fenólicas, bisfenol A, ϵ -caprolactama, ácido adípico y plastificantes.

15 Actualmente, la ruta más común para la producción de fenol es el procedimiento de Hock. Este es un procedimiento en tres etapas en el que la primera etapa implica la alquilación de benceno con propileno para producir cumeno, seguido de la oxidación del cumeno al correspondiente hidroperóxido y, a continuación, la escisión del hidroperóxido para producir cantidades equimolares de fenol y acetona. Sin embargo, la demanda mundial de fenol está creciendo más rápidamente que la de acetona. Además, es probable que el coste del propileno aumente, debido a una creciente escasez de propileno. Así, una ruta alternativa a la producción de fenoles, puede ser un procedimiento que use alquenos superiores en lugar de propileno como alimentación y coproduzca cetonas superiores, en lugar de acetona.

25 Por ejemplo, la oxidación de ciclohexilbenceno (análoga a la oxidación de cumeno) podría ofrecer una ruta alternativa a la producción de fenol sin el problema de la coproducción de acetona. Esta ruta alternativa produce conjuntamente ciclohexanona, que tiene un mercado creciente y se usa como disolvente industrial, como activador en reacciones de oxidación y en la producción de ácido adípico, resinas de ciclohexanona, oxima de ciclohexanona, caprolactama y nailon 6. Sin embargo, esta ruta alternativa requiere el desarrollo de un procedimiento comercialmente viable para producir el ciclohexilbenceno precursor.

30 Se conoce desde hace años que el ciclohexilbenceno se puede producir a partir de benceno por el procedimiento de hidroalquilación o alquilación reductora. En este procedimiento, se calienta benceno con hidrógeno en presencia de un catalizador tal que el benceno sufre hidrogenación parcial para producir ciclohexano que, a continuación, alquila el benceno material de partida. Así, las patentes de Estados Unidos números 4.094.918 y 4.177.165 divulgan la hidroalquilación de hidrocarburos aromáticos sobre catalizadores que comprenden zeolitas tratadas con níquel y compuestos de las tierras raras y un promotor de paladio. De igual forma, las patentes de Estados Unidos números 4.122.125 y 4.206.082 divulgan el uso de compuestos de rutenio y de níquel soportados sobre zeolitas tratadas con compuestos de las tierras raras como catalizadores de hidroalquilación aromática. Las zeolitas empleadas en estos procedimientos de la técnica anterior son zeolitas X e Y. Además, la patente de Estados Unidos número 5.053.571 propone el uso de rutenio y níquel soportados sobre zeolita beta como catalizador de hidroalquilación aromática. No obstante, estas primeras propuestas para la hidroalquilación de benceno adolecen de problemas porque la selectividad al ciclohexilbenceno es baja, en particular, a tasas de conversión de benceno económicamente viables, y porque se producen grandes cantidades de subproductos indeseados, en particular ciclohexano y metilciclohexano.

45 Más recientemente, la patente de Estados Unidos número 6.037.513 ha divulgado que la selectividad del ciclohexilbenceno en la hidroalquilación de benceno se puede mejorar poniendo en contacto el benceno e hidrógeno con un catalizador bifuncional que comprende al menos un metal de hidrogenación y un tamiz molecular de la familia MCM-22. El metal de hidrogenación se selecciona preferentemente de paladio, rutenio, níquel, cobalto y sus mezclas y la etapa de puesta en contacto se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 50 a 350°C, una presión de aproximadamente 100 a 7000 kPa, una relación molar de benceno a hidrógeno de aproximadamente 0,01 a 100 y una velocidad espacial másica de aproximadamente 0,01 a 100. La patente '513 divulga que el ciclohexilbenceno resultante se puede oxidar al hidroperóxido correspondiente y el peróxido descomponerse al fenol deseado y ciclohexanona.

50 De acuerdo con la presente invención, se ha encontrado ahora que cuando se usa un catalizador bifuncional que comprende un tamiz molecular de aluminosilicato de la familia MCM-22 y un metal de hidrogenación para llevar a cabo la hidroalquilación de benceno, el catalizador presente una mayor selectividad al monociclohexilbenceno y una menor selectividad al diciclohexilbenceno y ciclohexano, cuando la relación molar de ácido a metal (definida como el número de moles de aluminio en el tamiz molecular respecto al número de moles del metal de hidrogenación) del catalizador varía de aproximadamente 75 a aproximadamente 750.

SUMARIO

En un aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para producir ciclohexilbenceno, comprendiendo el procedimiento:

(a) alimentar benceno e hidrógeno a al menos una zona de reacción;

5 (b) poner en contacto el benceno y el hidrógeno en dicha al menos una zona de reacción en condiciones de hidroalquilación con un sistema catalizador que comprende un tamiz molecular de aluminosilicato que tiene un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de espaciado d a $12,4 \pm 0,25$, $6,9 \pm 0,15$, $3,57 \pm 0,07$ y $3,42 \pm 0,07$ Angstrom, y al menos un metal de hidrogenación para producir un efluente que contiene ciclohexilbenceno, en el que el sistema catalizador tiene una relación molar de ácido a metal (definida como el número de moles del aluminio en el tamiz molecular con respecto al número de moles del metal de hidrogenación) de aproximadamente 75 a aproximadamente 750.

De forma conveniente, el sistema catalizador tiene una relación molar ácido a metal de aproximadamente 100 a aproximadamente 300.

15 De forma conveniente, el tamiz molecular se selecciona de MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, MCM-36, MCM-49, MCM-56, UZM-8, y mezclas de dos o más cualesquiera de los mismos y, en especial MCM-22, MCM-49, MCM-56 y sus isotipos.

De forma conveniente, dicho al menos un metal de hidrogenación se selecciona de paladio, rutenio, níquel, cinc, estaño y cobalto, en especial paladio.

20 En un realización, al menos el 50 % en peso, más preferentemente, al menos el 75% en peso y, lo más preferentemente, sustancialmente todo (hasta el 100% en peso, de dicho al menos un metal de hidrogenación, está soportado sobre un óxido inorgánico diferente de dicho tamiz molecular, tal como un óxido de uno de los Grupos 2, 4, 13 y 14 de la Tabla Periódica de Elementos. Dicho óxido comprende preferentemente alúmina y/o dióxido de titanio y/o dióxido de circonio.

25 De forma conveniente, las condiciones de hidroalquilación incluyen una temperatura en el intervalo de aproximadamente 100 a 400°C. De forma conveniente, la presión de hidroalquilación varía en el intervalo de aproximadamente 100 a 7000 kPaa.

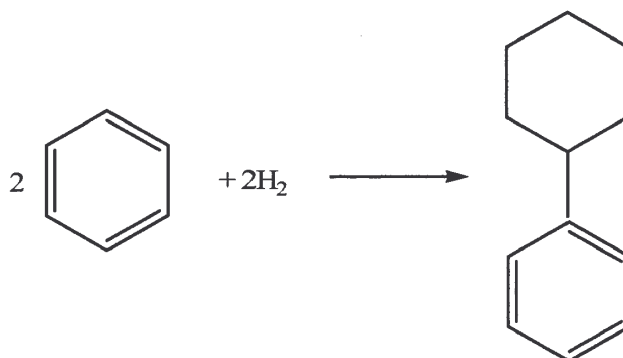
30 En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para producir de forma conjunta fenol y ciclohexanona, comprendiendo el procedimiento producir ciclohexilbenceno por el procedimiento descrito en el presente documento, oxidar el ciclohexilbenceno para producir hidroperóxido de ciclohexilbenceno y escindir el hidroperóxido de ciclohexilbenceno para producir fenol y ciclohexanona.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

35 En el presente documento se describe un procedimiento para la hidroalquilación de benceno para producir ciclohexilbenceno y, seguidamente la conversión del ciclohexilbenceno en un procedimiento en dos etapas hasta ciclohexanona y fenol. En la medida en que la etapa de hidroalquilación produce dicitclohexilbenceno además del producto deseado, monociclohexilbenceno, el procedimiento puede incluir la etapa adicional de transalquilación del dicitclohexilbenceno con más benceno para producir más monociclohexilbenceno producto.

Hidroalquilación de benceno

40 La primera etapa del presente procedimiento comprende poner en contacto benceno con hidrógeno en condiciones de hidroalquilación en presencia de un catalizador de hidroalquilación, por lo que el benceno sufre la siguiente reacción para producir ciclohexilbenceno (CHB):



Reacciones de competencia incluyen la saturación completa del benceno produciendo ciclohexano, dialquilación produciendo dicitclohexilbenceno y reacciones de reorganización/alquilación produciendo impurezas, tales como metilciclopentilbenceno (MCPB). Aunque el dicitclohexilbenceno se puede transalquilar para producir más CHB producto, la conversión a ciclohexano representa pérdida de alimentación valiosa, mientras que las impurezas tales como metilciclopentilbenceno (MCPB) son particularmente indeseables puesto que el punto de ebullición del MCPB es muy próximo al del CHB por lo que es muy difícil separar el MCPB del CHB. Por tanto, es importante maximizar la selectividad a ciclohexilbencenos en la reacción de hidroalquilación.

En la etapa de hidroalquilación se puede usar cualquier alimentación de benceno disponible de forma comercial, pero con preferencia, el benceno tiene un nivel de pureza de al menos 99% en peso. De igual modo, aunque la fuente de hidrógeno no es crítica, en general es deseable que el hidrógeno sea al menos de una pureza del 99% en peso.

De preferencia, la alimentación total a la etapa de hidroalquilación contiene menos de 1.000 ppm, tal como menos de 500 ppm, por ejemplo menos de 100 ppm, de agua. De preferencia, la alimentación total contiene de forma típica menos de 100 ppm, tal como menos de 30 ppm, por ejemplo menos de 3 ppm, de azufre. De preferencia, la alimentación total contiene menos de 10 ppm, tal como menos de 1 ppm, por ejemplo menos de 0,1 ppm, de nitrógeno. En una realización particularmente preferente, se consiguen al menos dos, y preferentemente, al menos tres de los niveles de agua, azufre y nitrógeno anteriormente citados.

La reacción de hidroalquilación se puede llevar a cabo en una amplia diversidad de configuraciones de reactor que incluyen lecho fijo, reactores en suspensión y/o torres de destilación catalíticas. Además, la reacción de hidroalquilación se puede llevar a cabo en una única zona de reacción o en una pluralidad de zonas de reacción, en las que al menos el hidrógeno se introduce por etapas. En general, la relación del número total de moles de hidrógeno alimentado a la reacción con respecto al número total de moles de benceno alimentado a la reacción varía de aproximadamente 0,15:1 a aproximadamente 15:1, por ejemplo, de aproximadamente 0,3:1 a aproximadamente 1:1, tal como de aproximadamente 0,4:1 a aproximadamente 0,9:1. Temperaturas adecuadas para llevar a cabo la reacción de hidroalquilación varían de aproximadamente 100°C a aproximadamente 400°C, tal como de aproximadamente 125°C a aproximadamente 250°C. Presiones de reacción adecuadas varían de aproximadamente 100 a aproximadamente 7.000 kPaa, tal como de aproximadamente 500 a aproximadamente 5.000 kPaa.

El catalizador empleado en la reacción de hidroalquilación es un catalizador bifuncional que comprende un tamiz molecular de aluminosilicato de la familia MCM-22 y un metal de hidrogenación. El término "material de la familia MCM-22" (o "material de la familia MCM-22" o "tamiz molecular de la familia MCM-22"), tal como se usa en el presente documento, incluye uno o más de:

- tamices moleculares preparados a partir de una celdilla unidad de bloque de construcción cristalino de primer grado común, cuya celdilla unidad tiene la topología estructural MWW. (Una celdilla unidad es una disposición espacial de átomos que si se coloca espacialmente en tres dimensiones describe la estructura cristalina. Dicha estructura cristalina se describe en "Atlas of Zeolite Framework Types", Quinta edición, 2001, cuyo contenido se incorpora en el presente documento como referencia en su totalidad);
- tamices moleculares preparados a partir de un bloque de construcción de segundo grado común, siendo un apilamiento bidimensional de dichas celdillas unidad de topología estructural MWW, formando una monocapa de espesor una celdilla unidad, de preferencia, un espesor de celdilla unidad;
- tamices moleculares preparados a partir de bloques de construcción de segundo grado común, que son capas de uno o más de un espesor de celdilla unidad, en los que la capa de más de un espesor de celdilla unidad está preparada a partir de apilamiento, empaquetamiento o unión de al menos dos monocapas de un espesor de celdilla unidad. El apilamiento de dichos bloques de construcción de segundo grado puede ser de una forma regular, de una forma irregular, de una forma al azar o cualquiera de sus combinaciones; y
- tamices moleculares preparados por cualquier combinación bidimensional o tridimensional regular o al azar de celdillas unidad que tienen la topología estructural MWW.

Los tamices moleculares de la familia MCM-22 tienen en general un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de espaciado d a $12,4 \pm 0,25$, $6,9 \pm 0,15$, $3,57 \pm 0,07$ y $3,42 \pm 0,07$ Angstrom. Los datos de difracción de rayos X usados para caracterizar el material se obtienen por técnicas estándar tales como el uso del doblete K-alfa del cobre como radiación incidente y un difractómetro equipado con un contador de centelleo y un ordenador asociado como sistema de recogida de datos. Tamices moleculares de la familia MCM-22 incluyen MCM-22 (descrito en la patente de EE.UU. nº 4.954.325), PSH-3 (descrito en la patente de EE.UU. nº 4.439.409), SSZ-25 (descrito en la patente de EE.UU. nº 4.826.667), ERB-1 (descrito en la patente europea nº 0293032), ITQ-1 (descrito en la patente de EE.UU. nº 6.077.498), ITQ-2 (descrito en la publicación de patente internacional nº WO97/17290), MCM-36 (descrito en la patente de EE.UU. nº 5.250.277), MCM-49 (descrito en la patente de EE.UU. nº 5.236.575), MCM-56 (descrito en la patente de EE.UU. nº 5.362.697), UZM-8 (descrito en la patente de EE.UU. nº 6.756.030), y mezclas de cualquiera de dos o más de los mismos. De preferencia, el tamiz molecular se selecciona de (a) MCM-49, (b) MCM-56 y (c) isotipos de MCM-49 y MCM-56, tales como ITQ-2.

En el presente catalizador de alquilación se puede emplear cualquier metal de hidrogenación conocido aunque los metales adecuados incluyen paladio, rutenio, níquel, cinc, estaño y cobalto, siendo el paladio particularmente ventajoso. En particular, la cantidad de metal de hidrogenación presente en el catalizador se selecciona de forma tal que la relación molar del aluminio en el tamiz molecular con respecto al metal de hidrogenación varía de aproximadamente 75 a aproximadamente 750, tal como de aproximadamente 100 a aproximadamente 300.

El metal de hidrogenación puede estar directamente soportado en el tamiz molecular (familia MCM-22) por, por ejemplo, impregnación o intercambio iónico. Sin embargo, en una realización más preferente, al menos 50% en peso, por ejemplo, al menos 75% en peso y, en general, sustancialmente todo el metal de hidrogenación, está soportado en un óxido inorgánico diferente pero combinado con el tamiz molecular. En particular, se encuentra que soportando el metal de hidrogenación en el óxido inorgánico, la actividad del catalizador y su selectividad por ciclohexilbenceno y dicitclohexilbenceno aumentan al compararlas con las de un catalizador equivalente en el que el metal de hidrogenación está soportado en el tamiz molecular.

El óxido inorgánico empleado en dicho catalizador de hidroalquilación compuesto no queda definido de forma restringida con tal que sea estable e inerte en las condiciones de la reacción de hidroalquilación. Óxidos inorgánicos adecuados incluyen óxidos de los Grupos 2, 4, 13 y 14 de la Tabla Periódica de Elementos, tales como alúmina y/o dióxido de titanio y/o dióxido de circonio. Tal como se usa en esta memoria, el esquema de numeración para los grupos de la Tabla Periódica usado es como se divulga en CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS, 63(5), 27 (1985). Cuando el sistema de catalizador comprende un material compuesto del tamiz molecular de aluminosilicato y el óxido inorgánico que es diferente del tamiz molecular, estos dos componentes están presentes de forma conveniente en una relación en peso que varía en el intervalo de 90:10 a 10:90, tal como 80:20 a 20:80, por ejemplo 70:30 a 30:70 ó 60:40 a 40:60.

En la realización preferente anteriormente citada, el metal de hidrogenación se deposita sobre el óxido inorgánico, de forma conveniente impregnando, antes de que el óxido inorgánico que contiene el metal se combine con el tamiz molecular. De forma típica, el material compuesto de catalizador se produce por peletización conjunta, en la que se conforma en pelets a alta presión (en general de aproximadamente 350 a aproximadamente 350.000 kPa) una mezcla del tamiz molecular y el óxido inorgánico que contiene el metal, o por extrusión conjunta, en la que se fuerza a pasar a través de una hilera una suspensión del tamiz molecular y el óxido inorgánico que contiene el metal, opcionalmente junto con un aglutinante separado. Si fuera necesario, puede depositarse posteriormente sobre el material compuesto de catalizador resultante más metal de hidrogenación.

Aglutinantes adecuados incluyen sustancias de origen natural o sintético así como materiales inorgánicos tales como arcilla, sílice y/u óxidos metálicos. Los últimos pueden ser o naturales o estar en la forma de precipitados gelatinosos o geles, incluyendo mezclas de sílice y óxidos metálicos. Las arcillas existentes en la naturaleza que se pueden usar como aglutinante incluyen las de las familias de la montmorillonita y del caolín, familias que incluyen las subbentonitas, y los caolines conocidos comúnmente como arcillas Dixie, McNamee, Georgia y Florida, u otras en las que el principal constituyente mineral es halloysita, caolinita, dickita, nacrita o anauxita. Tales arcillas se pueden usar en estado bruto, tal como se extrajeron de la mina originalmente, o someter inicialmente a calcinación, tratamiento con ácidos o modificación química. Aglutinantes de óxido metálico adecuados incluyen sílice, alúmina, dióxido de circonio, dióxido de titanio, sílice - alúmina, sílice-magnesia, sílice - dióxido de circonio, sílice - dióxido de torio, sílice - dióxido de berilio, sílice - dióxido de titanio, así como composiciones ternarias tales como sílice - alúmina - dióxido de torio, sílice - alúmina - dióxido de circonio, sílice - alúmina - magnesia y sílice - magnesia - dióxido de circonio.

Aunque la etapa de hidroalquilación es altamente selectiva hacia ciclohexilbenceno, el efluente de la reacción de hidroalquilación contendrá normalmente algunos productos dialquilados, así como alimentación aromática que no ha reaccionado y la especie monoalquilada deseada. La alimentación aromática que no ha reaccionado se recupera normalmente por destilación y se recircula al reactor de alquilación. Las colas de la destilación de benceno se destilan adicionalmente para separar el producto monociclohexilbenceno de cualquier dicitclohexilbenceno y otros compuestos pesados. Dependiendo de la cantidad de dicitclohexilbenceno presente en el efluente de reacción, puede ser deseable transalquilar el dicitclohexilbenceno con más benceno para maximizar la producción de la especie monoalquilada deseada.

La transalquilación con benceno adicional se efectúa típicamente en un reactor de transalquilación, separado del reactor de hidroalquilación, sobre un catalizador de transalquilación adecuado tal como un tamiz molecular de la familia MCM-22, zeolita beta, MCM-68 (véase la patente de EE.UU. nº 6.014.018), zeolita Y o mordenita. La reacción de transalquilación se lleva a cabo de forma típica bajo unas condiciones en fase al menos parcial líquida que incluyen de forma adecuada una temperatura de aproximadamente 100 a aproximadamente 300°C y/o una presión de aproximadamente 800 a aproximadamente 3500 kPa y/o una velocidad espacial másica de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 hr⁻¹ sobre la alimentación total y/o una relación en peso de benceno/dicitclohexilbenceno de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1.

Oxidación de ciclohexilbenceno

Con el fin de convertir el ciclohexilbenceno en fenol y ciclohexanona, se oxida inicialmente el ciclohexilbenceno al hidroperóxido correspondiente. Esto se lleva a cabo introduciendo un gas que contenga oxígeno, tal como aire, en una fase líquida que contenga el ciclohexilbenceno. A diferencia del cumeno, la oxidación en aire atmosférico de ciclohexilbenceno en ausencia de un catalizador es muy lenta y por ello, normalmente la oxidación se lleva cabo en presencia de un catalizador.

Son catalizadores adecuados para la etapa de oxidación de ciclohexilbenceno las imidas cíclicas N-hidroxisustituidas descritas en la solicitud de patente de Estados Unidos nº 6.720.462 tales como N-hidroxiftalimida, 4-amino-N-hidroxiftalimida, 3-amino-N-hidroxiftalimida, tetrabromo-N-hidroxiftalimida, tetracloro-N-hidroxiftalimida, N-hidroxidroxihetimida, N-hidroxihimimida, N-hidroxitrimelitimida, N-hidroxibenceno-1,2,4-tricarboximida, N,N'-dihidroxi(diimida piromelítica), N,N'-dihidroxi(benzofenon-3,3',4,4'-diimida tetracarboxílica), N-hidroximaleimida, piridin-2,3-dicarboximida, N-hidroxisuccinimida, N-hidroxii(mida tartárica), N-hidroxii-5-norbornen-2,3-dicarboximida, exo-N-hidroxii-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximida, N-hidroxii-cis-ciclohexano-1,2-dicarboximida, N-hidroxii-cis-4,1,2-ciclohexenodicarboximida, sal de sodio de N-hidroxinaftalimida o N-hidroxii-o-bencenodisulfonimida. De preferencia, el catalizador es N-hidroxiftalimida. Otro catalizador adecuado es ácido N,N',N"-trihidroxiisocianúrico.

Estos materiales pueden usarse solos o en presencia de un iniciador de radicales libres y pueden usarse en forma de fase líquida, catalizadores homogéneos o pueden estar soportados sobre un soporte sólido, proporcionando un catalizador heterogéneo. De forma típica, la amida cíclica N-hidroxii sustituida o el ácido N,N',N"-trihidroxiisocianúrico se emplea en una cantidad de 0,0001% mol a 15% en peso, tal como de 0,001 a 5% en peso del ciclohexilbenceno.

Las condiciones adecuadas para la etapa de oxidación incluyen una temperatura de aproximadamente 70°C a aproximadamente 200°C, tal como de aproximadamente 90°C a aproximadamente 130°C, y/o una presión de 50 a 10.000 kPa. Como medio oxidante se puede usar cualquier gas que contenga oxígeno, preferentemente aire. La reacción puede tener lugar en reactores discontinuos o en reactores de flujo continuo. Puede añadirse un agente tampón básico para que reaccione con los subproductos ácidos que pueden formarse durante la oxidación. Además, puede introducirse una fase acuosa, que puede ayudar a disolver compuestos básicos tales como carbonato de sodio.

Escisión de hidroperóxido

La etapa de reacción final en la conversión del ciclohexilbenceno a fenol y ciclohexanona implica la escisión del hidroperóxido de ciclohexilbenceno, que se efectúa convenientemente poniendo en contacto el hidroperóxido con un catalizador en la fase líquida. Esto se lleva a cabo convenientemente a una temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 150°C, tal como de aproximadamente 40°C a aproximadamente 120°C y/o una presión de aproximadamente 50 a aproximadamente 2.500 kPa, tal como de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000 kPa. Se diluye preferiblemente el hidroperóxido de ciclohexilbenceno en un disolvente orgánico inerte a la reacción de escisión, tal como metiletilcetona, ciclohexanona, fenol o ciclohexilbenceno, para ayudar a la retirada de calor. Se realiza convenientemente la reacción de escisión en una unidad de destilación catalítica.

El catalizador empleado en la etapa de escisión puede ser un catalizador homogéneo o un catalizador heterogéneo.

Los catalizadores de escisión homogéneos adecuados incluyen ácido sulfúrico, ácido perclórico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico y ácido p-toluenosulfónico. Son también catalizadores de escisión homogéneos eficaces cloruro férrico, trifluoruro de boro, dióxido de azufre y trióxido de azufre. El catalizador de escisión homogénea preferente es ácido sulfúrico, con concentraciones preferentes en el intervalo de 0,05 a 5% en peso. Para un catalizador ácido homogéneo, preferentemente hay una etapa de neutralización que sigue a la etapa de escisión. Dicha etapa de neutralización implica de forma típica poner en contacto con un componente básico, con la posterior decantación de una fase acuosa rica en sales.

Un catalizador heterogéneo adecuado para uso en la escisión de hidroperóxido de ciclohexilbenceno incluye una arcilla esmectita tal como una arcilla de sílice - alúmina de montmorillonita ácida, como se describe en la patente de Estados Unidos nº 4.870.217.

La ciclohexanona bruta y el fenol bruto procedentes de la etapa de escisión se pueden someter a posterior purificación para producir ciclohexanona y fenol purificados. Un procedimiento de purificación adecuado incluye, aunque sin quedar limitado al mismo, una serie de torres de destilación para separar la ciclohexanona y el fenol de otras especies.

El siguiente Ejemplo se da con fines ilustrativos y no limita el alcance de la invención:

Ejemplo 1

Para ilustrar la importancia de la relación ácido/metal en la hidroalquilación sobre tamices moleculares de la familia MCM-22, se llevaron a cabo experimentos en paralelo con dos catalizadores preparados de forma idéntica salvo por la relación ácido/metal. Ambos catalizadores contenían 2 g de Pd al 0,3% en peso soportado sobre gamma alúmina. El catalizador de hidrogenación de Pd/Al₂O₃ se peletizó entonces junto con tamiz molecular de aluminosilicato HMCM-49 (relación molar de sílice a alúmina de 18). La principal diferencia entre el catalizador A y el catalizador B

(véase la Tabla 1) fue que el primero contenía 1,6 g de catalizador MCM-49 mientras que el segundo contenía 4,8 g de MCM-49. La relación molar del aluminio respecto al Pd en el MCM-49 fue de 50 para el catalizador A. La relación correspondiente para el catalizador B fue 150.

5 Los catalizadores A y B se ensayaron en condiciones nominalmente idénticas. El caudal de alimentación de benceno fue de 0,08 cc/min mientras que el caudal de alimentación de hidrógeno fue de 10 cc/min. La temperatura de reacción fue de 150°C mientras que la presión fue de 1034 kPag (150 psig). Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

Catalizador	A	B
Relación molar ácido/metal	50	150
Conversión, % en peso	43,5	42,5
Selectividad, % en peso		
Ciclohexano	7,1	3,2
Ciclohexilbenceno	70,8	78,0
Diciclohexilbenceno	17,3	13,8
Otros	4,8	5,0

10 Como se puede apreciar de la Tabla 1, el rendimiento del catalizador B fue superior al rendimiento del catalizador A. La conversión de ambos catalizadores fue comparable (42 frente a 43% en peso de conversión), pero la selectividad total hacia ciclohexilbenceno y diciclohexilbenceno fue de casi 92% en peso para el catalizador B, que fue significativamente superior a la selectividad de 88% para el catalizador A. Además, el catalizador B fue significativamente más selectivo hacia monociclohexilbenceno que el catalizador A (78% en peso frente a 70,8% en peso).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir ciclohexilbenceno, comprendiendo el procedimiento:
 - (a) alimentar benceno e hidrógeno a al menos una zona de reacción;
 - (b) poner en contacto el benceno y el hidrógeno en dicha al menos una zona de reacción en condiciones de hidroalquilación con un sistema de catalizador que comprende un tamiz molecular de aluminosilicato que tiene un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de espaciado d a $12,4\pm 0,25$, $6,9\pm 0,15$, $3,57\pm 0,07$ y $3,42\pm 0,07$ Angstrom, y al menos un metal de hidrogenación para producir un efluente que contiene ciclohexilbenceno, en el que el sistema de catalizador tiene una relación molar de ácido a metal de 75 a 750.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sistema de catalizador tiene una relación molar de ácido a metal de 100 a 300.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 ó 2, en el que el tamiz molecular se selecciona de MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, MCM-36, MCM-49, MCM-56, UZM-8 y combinaciones de dos o más cualesquiera de los mismos.
4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el tamiz molecular se selecciona de MCM-22, MCM-49, MCM-56 y combinaciones de dos o más cualesquiera de los mismos.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un metal de hidrogenación se selecciona de paladio, rutenio, níquel, cinc, estaño y cobalto.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el metal de hidrogenación comprende paladio.
7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos 50% en peso del metal de hidrogenación está soportado sobre un óxido inorgánico diferente del tamiz molecular.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que al menos 75% en peso del metal de hidrogenación está soportado sobre el óxido inorgánico.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que sustancialmente todo el metal de hidrogenación está soportado sobre el óxido inorgánico.
10. El procedimiento de la reivindicación 7, 8 ó 9, en el que al menos un metal de hidrogenación se aplica al óxido inorgánico antes de que el óxido inorgánico se combine con el tamiz molecular.
11. El procedimiento de la reivindicación 7, 8, 9 ó 10, en el que el óxido inorgánico comprende un óxido de al menos un elemento de los Grupos 2, 4, 13 y 14 de la Tabla Periódica de Elementos.
12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que el óxido inorgánico comprende alúmina y/o dióxido de titanio y/u dióxido de circonio.
13. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación del número total de moles de hidrógeno alimentados a dicha puesta en contacto con respecto al número de moles de benceno alimentados a dicha puesta en contacto varía de 0,15:1 a 15:1.
14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el efluente contiene también dicitclohexilbenceno y al menos parte del dicitclohexilbenceno se pone en contacto con benceno en condiciones de transalquilación para producir más ciclohexilbenceno.
15. Un procedimiento para coproducir fenol y ciclohexanona, comprendiendo el procedimiento producir ciclohexilbenceno por el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, oxidar el ciclohexilbenceno para producir hidroperóxido de ciclohexilbenceno y escindir el hidroperóxido de ciclohexilbenceno para producir fenol y ciclohexanona.