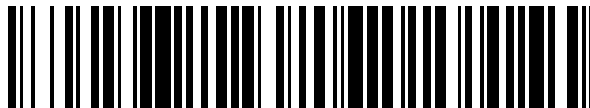


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 189**

51 Int. Cl.:

C07C 2/74 (2006.01)

C07C 45/53 (2006.01)

C07C 13/28 (2006.01)

C07C 49/403 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08785025 .1**

96 Fecha de presentación: **11.07.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2176200**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2010**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR CICLOHEXILBENCENO.**

30 Prioridad:
15.08.2007 US 964874 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2012

73 Titular/es:
**ExxonMobil Chemical Patents Inc.
5200 Bayway Drive
Baytown, TX 77520-2101, US**

72 Inventor/es:
**CHEN, Tan-Jen;
BUCHANAN, John, S.;
CHENG, Jane, C. y
HELTON, Terry, E.**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 373 189 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

Campo de la invención

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

Antecedentes de la invención

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

10 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 oxidación del cumeno al hidroperóxido correspondiente, y luego escisión del hidroperóxido para producir cantidades equimoleculares de fenol y acetona. Sin embargo, la demanda mundial de fenol está creciendo más rápidamente que la de acetona. Además, el coste del propileno probablemente va a incrementarse, debido una
15 escasez de propileno creciente.

Por tanto, un procedimiento que utilice alquenos superiores en vez de propileno como materia prima y que produzca simultáneamente cetonas superiores, como ciclohexanona, más que acetona, puede ser una ruta alternativa atractiva para la producción de fenoles. Por ejemplo, existe un mercado creciente de ciclohexanona, que se usa
20 como disolvente industrial, como activador en reacciones de oxidación, y en la producción de ácido adípico, resinas de ciclohexanona, oxima de ciclohexanona, caprolactama y nylon 6.

Se sabe por la patente de EE.UU. nº 5.053.571 que el ciclohexilbenceno se puede producir poniendo en contacto benceno con hidrógeno, en presencia de un catalizador que comprende rutenio y níquel soportado sobre zeolita beta
25 y que el ciclohexilbenceno resultante se puede procesar en dos etapas hasta ciclohexanona y fenol. La reacción de hidroalquilación se realiza a una velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) que varía de 1 a 100, una presión de reacción que varía de 100 a 1000 kPa, una velocidad de alimentación de hidrógeno que varía de 0,1 a 6 moles por mol de materia prima por hora, y una temperatura de reacción que varía de 100 a 300°C.

Además, la patente de EE.UU. nº 5.146.024, divulga que el benceno se puede hacer reaccionar con hidrógeno en presencia de monóxido de carbono y una zeolita X o Y que contenga paladio, para producir ciclohexilbenceno, que se puede convertir luego con un rendimiento elevado en fenol y ciclohexanona, mediante autooxidación con
30 tratamiento ácido posterior. La reacción de hidroalquilación se realiza a una velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) de la entrada de benceno de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 h⁻¹, una presión total de reacción de aproximadamente 345 a aproximadamente 10.350 kPa, una proporción molar de H₂ a benceno de
35 aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 10:1, una proporción molar de monóxido de carbono a H₂ de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,3:1, y una temperatura de aproximadamente 100 a aproximadamente 250°C.

Además, la patente de EE.UU. nº 6.037.513, divulga que el ciclohexilbenceno se puede producir poniendo en contacto benceno con hidrógeno en presencia de un catalizador bifuncional, que comprende un tamiz molecular de la familia MCM-22, y al menos un metal de hidrogenación seleccionado de paladio, rutenio, níquel, cobalto y sus
40 mezclas. El catalizador puede contener también un aglutinante y/o matriz y, en los ejemplos, el catalizador se produce impregnando un extruido del tamiz molecular de la familia MCM-22 y un aglutinante de alúmina, con una solución acuosa de una sal del metal de hidrogenación, usando impregnación de humedad incipiente. La patente 6.037.513 también divulga que el ciclohexilbenceno resultante se puede oxidar hasta el hidroperóxido correspondiente, y el peróxido descomponerse hasta el fenol deseado y ciclohexanona.

Según la presente invención, se ha descubierto ahora que la actividad de hidroalquilación de benceno de un catalizador bifuncional que comprende un tamiz molecular y un metal de hidrogenación, se puede mejorar si algo o
50 todo el metal de hidrogenación está soportado sobre un óxido inorgánico separado de, pero compuesto con, el tamiz molecular. Adicionalmente, el catalizador resultante presenta selectividad mejorada para ciclohexilbenceno y diciticlohexilbenceno y selectividad reducida frente a ciclohexano, lo cual es deseable ya que cualquier diciticlohexilbenceno se puede transalquilar fácilmente con benceno adicional para producir más producto de
55 ciclohexilbenceno.

Sumario

60 En un aspecto, la invención reside en un procedimiento para producir ciclohexilbenceno, que comprende poner en contacto benceno e hidrógeno con un catalizador en condiciones de hidroalquilación, para producir un efluente que contiene ciclohexilbenceno, comprendiendo el catalizador un compuesto de un tamiz molecular, un óxido inorgánico

diferente de dicho tamiz molecular y al menos un metal de hidrogenación, en el que al menos 50% en peso, por ejemplo 75% en peso, incluso sustancialmente todo, incluyendo tanto como el 100% en peso de dicho metal de hidrogenación, está soportado sobre un óxido inorgánico, en el que dicho o dichos metales de hidrogenación se aplican al óxido inorgánico antes de que dicho óxido inorgánico forme el compuesto con dicho tamiz molecular.

5 Convenientemente, el catalizador se produce depositando el o los metales de hidrogenación sobre el óxido inorgánico y luego granulando conjuntamente una mezcla del óxido inorgánico que contiene el metal y el tamiz molecular.

10 Alternativamente, el catalizador se produce depositando el o los metales de hidrogenación sobre el óxido inorgánico y luego coextruyendo una mezcla del óxido inorgánico que contiene el metal y el tamiz molecular. Típicamente, la mezcla incluye además un aglutinante.

15 Convenientemente, el tamiz molecular tiene un tamaño de poro promedio de al menos 7 Angstrom.

Convenientemente, el tamiz molecular comprende una o más de zeolita beta, zeolita X, zeolita Y, mordenita o un tamiz molecular de la familia MCM-22.

20 En una realización, el tamiz molecular es un miembro de la familia MCM-22 y tiene un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de espaciado d en $12,4 \pm 0,25$, $6,9 \pm 0,15$, $3,57 \pm 0,07$ y $3,42 \pm 0,07$ Angstrom. Tamices moleculares adecuados incluyen MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, MCM-36, MCM-49, MCM-56, UZM-8, y mezclas de los mismos, y especialmente MCM-22, MCM-49, MCM-56 y sus isotipos.

25 Convenientemente, el tamiz molecular es un aluminosilicato y, en ese caso, la proporción molar del aluminio en el tamiz molecular al metal de hidrogenación es, preferiblemente, de aproximadamente 75 a aproximadamente 750, por ejemplo de aproximadamente 100 a aproximadamente 300.

30 Convenientemente, el óxido inorgánico es un óxido de un elemento seleccionado de los Grupos 2, 4, 13 y 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, como alúmina y/o titania y/o zirconia.

Convenientemente, el o los metales de hidrogenación, se seleccionan de paladio, rutenio, níquel, zinc, estaño y cobalto, especialmente paladio.

35 Convenientemente, las condiciones de hidroalquilación incluyen una temperatura de aproximadamente 100 a 400°C y/o una presión de aproximadamente 100 a 7000 kPa. Típicamente, la proporción molar de hidrógeno a benceno en dicho contacto está en el intervalo de aproximadamente 0,15:1 a aproximadamente 15:1.

40 En una realización, 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.

45 En un aspecto adicional, la invención reside en un método para producir conjuntamente fenol y ciclohexanona, comprendiendo dicho método producir ciclohexilbenceno mediante el procedimiento aquí descrito, oxidando el ciclohexilbenceno para producir hidroperóxido de ciclohexilbenceno y escindiendo el hidroperóxido de ciclohexilbenceno para producir fenol y ciclohexanona. En una realización de este aspecto adicional, la ciclohexanona se deshidrogena posteriormente para producir más fenol.

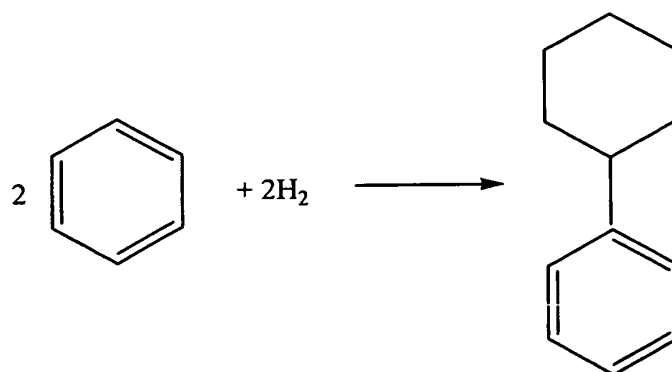
Descripción detallada de la invención

50 Se describe un procedimiento de hidroalquilación de benceno para producir ciclohexilbeneno y posteriormente, en una etapa opcional adicional, la conversión del ciclohexilbenceno en un procedimiento en dos etapas, en ciclohexanona y fenol. En la medida en que la etapa de hidroalquilación produce dicitclohexilbenceno además del producto de monociclohexilbenceno deseado, el procedimiento puede incluir la etapa adicional de transalquilar el dicitclohexilbenceno con benceno adicional para producir producto de monociclohexilbenceno adicional.

Hidroalquilación de benceno

55 La primera etapa en el presente procedimiento es poner en contacto benceno con hidrógeno en condiciones de hidroalquilación y en presencia de un nuevo catalizador de hidroalquilación, con lo que el benceno experimenta la siguiente reacción:

60



Reacciones que compiten incluyen la saturación completa del benceno para producir ciclohexano, la dialquilación para producir dicitlohexilbenceno y reacciones de reorganización/alquilación, para producir impurezas, como metilciclopentilbenceno. Aunque el dicitlohexilbenceno se puede transalquilar para producir producto de monociclohexilenceno adicional, la conversión a ciclohexano representa una pérdida de alimentación valiosa, mientras que las impurezas como metilciclopentilbenceno (MCPB) son particularmente indeseables, ya que el punto de ebullición del MCPB está muy próximo al del ciclohexilbenceno (CHB) y, por tanto, es muy difícil separar MCPB de CHB, que es el producto deseado de la reacción de hidroalquilación.

En la etapa de hidroalquilación se puede usar cualquier producto de alimentación de benceno disponible comercialmente, pero preferiblemente el benceno tiene un nivel de pureza de al menos el 99% en peso. De forma similar, aunque la fuente de hidrógeno no es crítica, generalmente es deseable que el hidrógeno sea puro al menos en un 99% en peso.

Preferiblemente, la alimentación total a la etapa de hidroalquilación contiene menos de 1000 ppm, por ejemplo menos de 500 ppm, de agua. Preferiblemente, la alimentación total contiene menos de 100 ppm, por ejemplo menos de 30 ppm, por ejemplo menos de 3 ppm, de azufre. Preferiblemente, la alimentación total contiene menos de 10 ppm, por ejemplo menos de 1 ppm, por ejemplo menos de 0,1 ppm, de nitrógeno. En una realización particularmente preferida, se logran al menos dos, y preferiblemente las tres concentraciones preferidas mencionadas para el agua, azufre y nitrógeno.

La reacción de hidroalquilación se puede realizar en un amplio rango de configuraciones de reactor, incluyendo lecho fijo, reactores con combustible en suspensión, y/o torres de destilación catalítica. Las temperaturas de reacción adecuadas están entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 400°C, por ejemplo entre aproximadamente 125°C y aproximadamente 250°C. Las presiones de reacción adecuadas están entre aproximadamente 100 y aproximadamente 7.000 kPa, por ejemplo entre 500 y 5.000 kPa. Valores adecuados para la proporción molar de hidrógeno a benceno están entre aproximadamente 0,15:1 y aproximadamente 15:1, por ejemplo aproximadamente 0,4:1 y aproximadamente 4:1.

El nuevo catalizador empleado en la reacción de hidroalquilación es un compuesto de un tamiz molecular, un óxido inorgánico diferente del tamiz molecular y un metal de hidrogenación, en la que al menos el 50% en peso del metal de hidrogenación está soportado sobre el óxido inorgánico, más que sobre el tamiz molecular. En particular, se ha descubierto que soportando el metal de hidrogenación sobre el óxido inorgánico, la actividad del catalizador y su selectividad para ciclohexilbenceno y dicitlohexilbenceno se incrementan en comparación con un catalizador equivalente en el que el metal de hidrogenación está soportado sobre el tamiz molecular.

Generalmente, el tamiz molecular empleado en el presente procedimiento de hidroalquilación tiene un tamaño de poro promedio de al menos 7 Angstrom y, convenientemente, se selecciona del grupo que consiste en zeolita beta, zeolita X, zeolita Y, mordenita y un tamiz molecular de la familia MCM-22. La zeolita beta y su síntesis se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. nº 3.308.069.

El término "material de la familia MCM-22" (o "tamiz molecular de la familia MCM-22"), según se usa aquí, incluye uno o más de:

- Matrices moleculares constituidas por una celda unidad de bloque de construcción común de primer grado cristalino, que tiene la topología estructural MWW. (Una celda unidad es una disposición espacial de átomos que, si se compone en el espacio tridimensional, describe la estructura cristalina. Tales estructuras cristalinas se comentan en el "Atlas of Zeolite Framework Types", quinta edición, 2001.
- Matrices moleculares constituidas por un bloque constructivo de segundo grado, siendo una composición bidimensional de dichas células unidad de topología estructural MWW, formando una monocapa del grosor de una célula unidad, preferiblemente del grosor de una célula unidad c;
- Matrices moleculares constituidas de bloques constructivos de segundo grado comunes, siendo las capas

de un grosor de una o más de una célula unidad. El apilamiento de dichos bloques constructivos de segundo grado puede ser de forma regular, irregular, aleatoria o cualquiera de sus combinaciones; y

- Tamices moleculares constituidos por cualquier combinación aleatoria, bidimensional o tridimensional de células unidad que tienen la topología estructural MWW.

5 Los tamices moleculares de la familia MCM-22 tienen generalmente un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de espaciado d en $12,4 \pm 0,25$, $6,9 \pm 0,15$, $3,57 \pm 0,07$ y $3,42 \pm 0,07$ Angstrom. Los datos de difracción usados para caracterizar los materiales se obtienen mediante técnicas estándar, por ejemplo usando el doblete K-alfa de cobre como radiación incidente y un difractómetro equipado con un contador de centelleo y un ordenador asociado como sistema de recogida. Tamices moleculares de la familia MCM-22 incluyen MCM-22
10 (descrita en la patente de EE.UU. nº 4.954.325), PSH-3 (descrita en la patente de EE.UU. nº 4.439.409), SSZ-25 (descrita en la patente de EE.UU. nº 4.826.667), ERB-1 (descrita en la patente europea nº 0293032), ITQ-1 (descrita en la patente de EE.UU. nº 6.007.498), ITQ-2 (descrita en la publicación de patente internacional nº WO97/17290), MCM-36 (descrita en la patente de EE.UU. nº 5.250.277), MCM-49 (descrita en la patente de EE.UU. nº 5.236.575), MCM-56 (descrita en la patente de EE.UU. nº 5.362.697), UZM-8 (descrita en la patente de EE.UU. nº 6.756.030), y mezclas de dos o más de las mismas. Preferiblemente, el tamiz molecular se
15 selecciona de (a) MCM-49, (b) MCM-56 y (c) isotipos de MCM-49 y MCM-56, como ITQ-2.

El óxido inorgánico empleado en el catalizador de hidrogenación no se define estrictamente, siempre que sea estable e inerte en las condiciones de la reacción de hidroalquilación.

20 Óxidos inorgánicos adecuados incluyen óxidos de elementos de los grupos 2, 4, 13 y 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, como alúmina, titanía y zirconia. Según se usa aquí, el esquema de numeración para los grupos de la Tabla Periódica es según se describe en Chemical and Engineering News, 63(5), 27(1985).

25 De forma similar, cualquier metal de hidrogenación conocido se puede emplear en el compuesto catalizador, aunque metales adecuados incluyen paladio, rutenio, níquel, zinc, estaño y cobalto, siendo el paladio particularmente ventajoso. Generalmente, la cantidad de metal de hidrogenación presente en el catalizador es entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 10% en peso, por ejemplo entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 5% en peso del catalizador. En una realización, en la que el tamiz molecular es un aluminosilicato, la cantidad de metal de hidrogenación presente es tal que la proporción molar del aluminio en el tamiz molecular, frente al metal de hidrogenación, es de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 1500, por ejemplo de aproximadamente 75 a aproximadamente 750, por ejemplo de aproximadamente 100 a aproximadamente 300.

35 El metal de hidrogenación está presente en el catalizador compuesto, de forma que al menos 50% en peso, por ejemplo al menos 75% en peso, y preferiblemente sustancialmente todo, incluso el 100% en peso, del metal de hidrogenación, está soportado sobre el óxido inorgánico. Esto se logra depositando el metal de hidrogenación sobre el óxido inorgánico antes de que el óxido inorgánico que contiene metal forme el compuesto con dicho tamiz molecular. Si es necesario, se puede depositar metal de hidrogenación adicional posteriormente sobre el compuesto catalizador resultante. Típicamente, el compuesto catalizador se produce mediante granulación conjunta, en la que una mezcla del tamiz molecular y el óxido inorgánico se conforma en gránulos a presión elevada (generalmente aproximadamente de 350 a aproximadamente 350.000 kPa), o mediante coextrusión, en la que una mezcla, por ejemplo una suspensión, del tamiz molecular y el óxido inorgánico, opcionalmente junto con un aglutinante separado, se fuerzan a través de una boquilla extrusora.

45 Materiales aglutinantes adecuados incluyen sustancias naturales o sintéticas, así como materiales inorgánicos, como arcilla, sílice y/o óxidos metálicos. Estos últimos pueden ser naturales, o bien en forma de precipitados gelatinosos o geles, incluyendo mezclas de sílica y óxidos metálicos. Las arcillas naturales que se pueden usar como aglutinante incluyen aquéllas de las familias de la montmorillonita y el caolín, las cuales incluyen subbentonitas y los caolines conocidos comúnmente como arcillas de Dixie, McNamee, Georgia y Florida, u otras en las que el principal constituyente mineral es haloisita, caolinita, dickita, nacrita o anauxita. Tales arcillas se pueden usar en estado bruto, según se extraen originalmente de la mina, o someterse inicialmente a calcinación, tratamiento ácido o modificación química. Aglutinantes de óxido metálico adecuados incluyen sílica, alúmina, zirconia, titanía, sílica-alúmina, sílica-magnesia, sílica-zirconia, sílica-toria, sílica-berilia, sílica-titanía, así como composiciones ternarias como sílica-alúmina-toria, sílica-alúmina-zirconia, sílica-alúmina-magnesia y sílica-magnesia-zirconia. Se entenderá
50 que el aglutinante separado según se describió anteriormente es diferente del óxido inorgánico que es un componente necesario del catalizador compuesto, ya que el óxido lleva el metal catalizador (al menos 50% en peso del mismo), mientras que el aglutinante separado no.

60 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 sin reacciones y la especie monoalquilada deseada. La alimentación aromática que no ha reaccionado se recupera normalmente mediante destilación y se recicla al reactor de alquilación. Las partes finales de la destilación del benceno se destilan nuevamente para separar el producto de monociclohexilbenceno de cualquier

diclohexilbenceno y otros productos pesados. Dependiendo de la cantidad de diciclohexilbenceno presente en el efluente de reacción, puede ser deseable transalquilar el diciclohexilbenceno con benceno adicional, para maximizar la producción de la especie monoalquilada deseada.

5 La transalquilación con benceno adicional se efectúa típicamente en un reactor de transalquilación, separado del reactor de hidroalquilación, sobre un catalizador de transalquilación adecuado, como un tamiz molecular de la familia MCM-22, zeolita beta, MCM-68 (véase patente de EE.UU. n° 6.014.018), zeolita Y o mordenita. La reacción de transalquilación se realiza típicamente en condiciones, al menos parciales, de fase líquida, que incluyen adecuadamente una temperatura de aproximadamente 100 a aproximadamente 300°C. Preferiblemente, la transalquilación se realiza a una presión de aproximadamente 800 a aproximadamente 3500 kPa y/o a una velocidad espacial horaria en peso de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 h⁻¹ sobre la alimentación total y/o una proporción en peso de benceno/diclohexilbenceno de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1.

15 Oxidación de ciclohexilbenceno

A fin de convertir el ciclohexilbenceno en fenol y ciclohexanona, el ciclohexilbenceno se oxida inicialmente al hidroperóxido correspondiente. Esto se logra introduciendo un gas que contiene oxígeno, como el aire, en una fase líquida que contiene el ciclohexilbenceno. A diferencia del cumeno, la oxidación del ciclohexilbenceno por el aire atmosférico en ausencia de un catalizador es muy lenta y, por tanto, la oxidación se realiza normalmente en presencia de un catalizador.

25 Los catalizadores adecuados para la etapa de oxidación del ciclohexilbenceno son las imidas cíclicas sustituidas por N-hidroxi, descritas en la patente de EE.UU. n° 6.720.462, como N-hidroxi-ftalimida, 4-amino-N-hidroxi-ftalimida, 3-amino-N-hidroxi-ftalimida, tetrabromo-N-hidroxi-ftalimida, tetracloro-N-hidroxi-ftalimida, N-hidroxi-hetimida, N-hidroxi-himimida, N-hidroxi-trimetillitimida, N-hidroxi-benceno-1,2,4-tricarboximida, N,N'-dihidroxi(diimida piromelítica), N,N'-dihidroxi(benzofenona-3,3',4,4'-diimidatetracarboxilica), N-hidroxi-maleimida, piridina-2,3-dicarboximida, N-hidroxi-succinimida, N-hidroxi(imida tartárica), N-hidroxi-5-norborneno-2,3-dicarboximida, exo-N-hidroxi-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-eno-2,3-dicarboximida, N-hidroxi-cis-ciclohexano-1,2-dicarboximida, N-hidroxi-cis-4-ciclohexeno-1,2-dicarboximida, sal sódica de N-hidroxi-naftalimida o N-hidroxi-o-bencenodisulfonimida. Preferiblemente, el catalizador es N-hidroxi-ftalimida. Otro catalizador adecuado es ácido N,N',N''-trihidroxiisocianúrico.

35 Estos materiales se pueden usar solos o en presencia de un iniciador de radicales libres, y se pueden usar como catalizadores homogéneos, en fase líquida, o pueden estar soportados sobre un soporte sólido para proporcionar un catalizador heterogéneo. Típicamente, la imida cíclica sustituida por N-hidroxi, o el ácido N,N',N''-trihidroxiisocianúrico se emplean en una cantidad entre 0,0001% en peso a 15% en peso, por ejemplo entre 0,001 y 5% en peso del ciclohexilbenceno.

40 Las condiciones adecuadas para la etapa de oxidación incluyen una temperatura entre aproximadamente 70°C y aproximadamente 200°C, por ejemplo de aproximadamente 90°C a aproximadamente 130°C y/o una presión de aproximadamente 50 a 10.000 kPa. Se puede usar cualquier gas que contenga oxígeno, preferiblemente aire, como medio oxidante. La reacción puede producirse en reactores por lotes o reactores de flujo continuo. Se puede añadir un amortiguador básico para reaccionar con subproductos ácidos que se pueden formar durante la oxidación. Además, se puede introducir una fase acuosa, que puede ayudar a disolver los compuestos básicos, como carbonato sódico.

45 Escisión de hidroperóxido

50 La etapa reactiva final en la conversión del ciclohexilbenceno en fenol y ciclohexanona implica la escisión del hidroperóxido de ciclohexilbenceno, que se efectúa convenientemente poniendo en contacto el hidroperóxido con un catalizador en fase líquida. El contacto se realiza preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 150°C, por ejemplo de aproximadamente 40°C a aproximadamente 120°C. La presión es preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 2.500 kPa, por ejemplo de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000 kPa. El hidroperóxido de ciclohexilbenceno se diluye preferiblemente en un disolvente orgánico inerte a la reacción de escisión, como metil-etil-cetona, ciclohexanona, fenol o ciclohexilbenceno, para ayudar a la eliminación de calor. La reacción de escisión se realiza convenientemente en una unidad de destilación catalítica.

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

Catalizadores de escisión homogéneos adecuados incluyen ácido sulfúrico, ácido perclórico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico y ácido p-toluenosulfónico. El cloruro férrico, trifluoruro bórico, dióxido de azufre y trióxido de azufre son también catalizadores de escisión homogéneos efectivos. El catalizador de escisión homogéneo preferido es el ácido sulfúrico, con concentraciones preferidas en el intervalo de 0,05 a 0,5% en peso. Para un catalizador ácido homogéneo, una etapa de neutralización sigue preferiblemente a la etapa de escisión. Tal etapa de neutralización

implica típicamente la puesta en contacto con un componente básico, con una decantación posterior de una fase acuosa enriquecida en sal.

5 Un catalizador heterogéneo adecuado para uso en la escisión de hidroperóxido de ciclohexilbenceno incluye arcilla de esmectita, como una arcilla de sílica-alúmina de montmorillonita ácida, según se describe en la patente de EE.UU. nº 4.870.217.

10 La ciclohexanona bruta y el fenol bruto de la etapa de escisión se pueden someter a purificación posterior para producir ciclohexanona purificada y/o fenol purificado. Un procedimiento de purificación adecuado incluye, pero no está limitado a, una serie de torres de destilación para separar la ciclohexanona y el fenol de otras especies. La ciclohexanona bruta o purificada se puede someter a deshidrogenación a fin de convertirla en fenol. Tal deshidrogenación se puede realizar, por ejemplo, sobre un catalizador como platino, níquel o paladio.

15 El siguiente Ejemplo se proporciona para propósitos ilustrativos y no limita el alcance de la invención.

Ejemplo

20 Para ilustrar la importancia de la localización del metal de hidrogenación en la hidroalquilación, la Tabla 1 abajo compara el rendimiento de dos catalizadores, A y B, que contienen la misma cantidad de paladio, pero estando el paladio sobre el tamiz molecular (catalizador A) o sobre un soporte de óxido inorgánico (catalizador B). Ambos catalizadores contenían 0,006 g de Pd y 1,6 g de MCM-49, conteniendo el catalizador A 0,4 g de un soporte de alúmina gamma, y el catalizador B 2,0 g de un soporte de alúmina gamma.

25 El catalizador A se preparó depositando paladio sobre una zeolita MCM-49 mediante una técnica de humedad incipiente. La alúmina gamma se añadió luego a la MCM-49 impregnada con paladio para formar una mezcla. La mezcla se granuló posteriormente usando una prensa manual a 136.000 kPa durante 60 segundos, para formar un gránulo. El gránulo se ajustó luego a un tamaño de partículas que pasaban a través de orificios de 0,841 mm, pero no a través de orificios de 0,250 mm (partículas de 20/60 de trama), antes de ensayar para su rendimiento de hidroalquilación de benceno. Con el catalizador A, todo el paladio está sobre el tamiz molecular.

30 El catalizador B se preparó depositando primero paladio sobre la alúmina gamma. La alúmina gamma que contenía Pd se añadió luego al MCM-49 para formar una mezcla. La mezcla se granuló luego usando una prensa manual a 136.000 kPa durante 60 segundos. El gránulo se ajustó luego a un tamaño de partículas que pasaban a través de orificios de 0,841 mm, pero no a través de orificios de 0,250 mm (partículas de 20/60 de trama), antes de ensayar para su rendimiento de hidroalquilación de benceno. Con el catalizador B, todo el paladio se quedaba sobre el óxido inorgánico.

35 Los catalizadores se ensayaron a una temperatura de 150°C y una presión de 1034 kPa, con una alimentación que comprendía 0,08 cc/min de benceno y 100 cc/min de hidrógeno. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

40

Tabla 1

Catalizador	A	B
Localización del metal de hidrogenación	Zeolita	Óxido inorgánico
Conversión, %	36,9	43,5
Selectividad, %		
Ciclohexano	12,1	7,1
Ciclohexilbenceno	69,9	70,8
Diciclohexilbenceno	14,9	17,3
Otros	3,1	4,8

45 Como se puede ver en la Tabla 1, el rendimiento del catalizador B es superior al del catalizador A. La conversión del catalizador B es del 43,5% en peso, en comparación con 36,9% en peso para el catalizador A. Además, la selectividad total hacia ciclohexilbenceno y diciclohexilbenceno es cercana al 88% en peso para el catalizador B, que es significativamente superior al 85% de selectividad mostrada por el catalizador A. La Tabla ilustra la importancia de tener un metal de hidrogenación sobre el óxido inorgánico.

50 Aunque la presente invención se ha descrito e ilustrado mediante referencia a realizaciones particulares, aquellos técnicos medios en la materia apreciarán que la invención conduce por sí misma a variaciones no necesariamente ilustradas aquí. Por esta razón, se debe hacer referencia únicamente a las reivindicaciones adjuntas para propósitos de determinación del alcance de la presente invención.

55

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un procedimiento para producir ciclohexilbenceno, que comprende poner en contacto benceno e hidrógeno con un catalizador en condiciones de hidroalquilación, para producir un efluente que contiene ciclohexilbenceno, comprendiendo el catalizador un compuesto de un tamiz molecular, un óxido inorgánico diferente de dicho tamiz molecular, y al menos un metal de hidrogenación, en el que al menos un 50% en peso de dicho metal de hidrogenación está soportado sobre el óxido inorgánico y en el que el o los metales de hidrogenación, se aplican al óxido inorgánico antes de que el óxido inorgánico forme el compuesto con el tamiz molecular.
- 10 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que al menos el 75% en peso del metal de hidrogenación está soportado sobre el óxido inorgánico.
- 15 3.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador se produce depositando el o los metales de hidrogenación sobre el óxido inorgánico y después granulando conjuntamente una mezcla del óxido inorgánico que contiene metal y el tamiz molecular.
- 4.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador se produce depositando el o los metales de hidrogenación sobre el óxido inorgánico y coextruyendo a continuación una mezcla del óxido inorgánico que contiene metal y el tamiz molecular.
- 20 5.- El procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en el que el tamiz molecular se selecciona de zeolita beta, zeolita X, zeolita Y, mordenita y tamices moleculares que tienen un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de espaciado d en $12,4\pm 0,25$, $6,9\pm 0,15$, $3,57\pm 0,07$ y $3,42\pm 0,07$ Angstrom.
- 6.- El procedimiento de la reivindicación 15, 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 cualesquiera o más de los mismos.
- 25 7.- El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el tamiz molecular se selecciona de MCM-22, MCM-49, MCM-56 y combinaciones de dos cualesquiera o más de los mismos.
- 8.- El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que el tamiz molecular es un aluminosilicato, y la proporción molar del aluminio en el tamiz molecular al metal de hidrogenación es de 1,5 a 1500, preferiblemente de 100 a 300.
- 30 9.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el óxido inorgánico comprende alúmina y/o titania y/o zirconia.
- 10.- El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que el metal de hidrogenación, o uno de dichos metales de hidrogenación, se selecciona de paladio, rutenio, níquel, zinc, estaño y cobalto.
- 35 11.- El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el metal de hidrogenación, o uno de dichos metales de hidrogenación, comprende paladio.
12. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, 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.
- 40 13.- Un método para producir conjuntamente fenol y ciclohexanona, que comprende producir ciclohexilbenceno mediante el procedimiento de cualquier reivindicación precedente, oxidar el ciclohexilbenceno para producir hidroperóxido de ciclohexilbenceno, y escindir el hidroperóxido de ciclohexilbenceno para producir fenol y ciclohexanona.
- 14.- El procedimiento de la reivindicación 13, que comprende adicionalmente deshidrogenar la ciclohexanona para producir más fenol.