(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 392 015**

(51) Int. Cl.:

C07C 2/74	(2006.01)
C07C 37/08	(2006.01)
C07C 39/04	(2006.01)
C07C 45/53	(2006.01)
C07C 13/28	(2006.01)
C07C 49/403	(2006.01)
C07C 37/07	(2006.01)
C07C 409/14	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **09711464 .9**

(96) Fecha de presentación: **13.01.2009**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2244992**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **03.11.2010**

(54) Título: **Procedimiento para producir ciclohexilbenceno**

(30) Prioridad:
12.02.2008 US 27971 P

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.12.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.12.2012

(73) Titular/es:
EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.
(100.0%)
A Corporation of the State Delaware 5200 Bayway Drive
Baytown, TX 77520-2101 , US

(72) Inventor/es:
BUCHANAN, J., SCOTT;
CHENG, JANE, C.;
CHEN, TAN-JEN y
LATTNER, JAMES, R.

(74) Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

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).

ES 2 392 015 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir ciclohexilbenceno.

Campo de la invención

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 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.

Actualmente, la ruta más común para la producción de fenol es el procedimiento de Hock. Este es un procedimiento de tres etapas, en el que la primera etapa implica la alquilación de benceno con propileno para producir cumeno, seguida 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 apropiada para la producción de fenoles, puede ser un procedimiento que use alquenos superiores en lugar de propileno como alimentación y coproduzca cetonas superiores, tal como ciclohexanona en lugar de acetona. Por ejemplo, hay un mercado creciente para la ciclohexanona, que se usa como disolvente industrial, como un activador en reacciones de oxidación y en la producción de ácido adípico, resinas de ciclohexanona, oxima de ciclohexanona, caprolactama y nailon 6.

Se conoce a través de 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 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 0,2 a 6 moles, por mol de carga de alimentación por hora, y una temperatura de reacción que varía de 100 a 300ºC.

Además, la patente de EE.UU. nº 5.146.024 describe que el benceno se puede hacer reaccionar con hidrógeno en presencia de monóxido de carbono y una zeolita X ó Y que contiene paladio, para producir ciclohexilbenceno, que se puede convertir luego con un rendimiento elevado en fenol y ciclohexanona, mediante autooxidación con tratamiento ácido posterior. La reacción de hidroalquilación se realiza a una velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) de la alimentación de benceno de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 h^{-1}, una presión total de reacción de aproximadamente 345 a aproximadamente 10.350 kPa, una relación en moles de H_2 a benceno de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 10:1, una relación en moles de monóxido de carbono a H_2 de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,3:1, y una temperatura de aproximadamente 100 a aproximadamente 250ºC. Se considera que las condiciones de operación preferidas incluyen una velocidad espacial horaria del líquido LHSV de la alimentación de benceno de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 h^{-1}, una presión total de reacción de aproximadamente 1.380 a aproximadamente 4.830 kPa, una relación en moles de H_2 a benceno de aproximadamente 0,2:1 a aproximadamente 1:1, una relación en moles de monóxido de carbono a H_2 de aproximadamente 0,02:1 a aproximadamente 0,1:1, y una temperatura de reacción de aproximadamente 140 a aproximadamente 200ºC.

La patente de EE.UU. nº 6.037.513 describe que el ciclohexilbenceno se puede producir poniendo en contacto benceno con hidrógeno en presencia de un catalizador bifuncional, que comprende al menos un metal de hidrogenación y un tamiz molecular de la familia de MCM-22. El metal de hidrogenación se selecciona preferiblemente 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 7.000 kPa, una relación en moles de benceno a hidrógeno de aproximadamente 0,01 a 100 y una velocidad espacial másica WHSV 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.

Sin embargo, pese a que la hidroalquilación del benceno es una ruta deseable para la producción de ciclohexilbenceno, con los actuales procedimientos la selectividad para el producto de ciclohexilbenceno deseado en conversiones superiores a 30% es generalmente inferior a 70%. Las principales impurezas en el producto son ciclohexilbenceno y diciclohexilbenceno. El ciclohexilbenceno se acumula en la corriente de reciclo C_6 y se debe de retirar mediante tratamiento o purga, mientras que los subproductos de diciclohexilbenceno requieren transalquilación. Aunque la transalquilación de diciclohexilbenceno con benceno produce producto de ciclohexilbenceno adicional, el coste de la transalquilación no es significativo. Existe, por tanto, la necesidad de crear un procedimiento de hidroalquilación de benceno con selectividad mejorada para monociclohexilbenceno.

La patente de EE.UU. nº 3.784.617 describe un procedimiento para la hidroalquilación de compuestos aromáticos mononucleares, en el que se hace reaccionar una carga aromática con una primera porción de hidrógeno en una primera etapa para producir una corriente parcialmente hidroalquilada y, tras enfriar, se hace reaccionar la corriente parcialmente hidroalquilada con una segunda porción de hidrógeno en una segunda etapa, para producir un producto hidroalquilado. La introducción del hidrógeno en múltiples etapas reduce el grado de conversión de benceno, y de ahí la subida de temperatura en cada etapa. Al evitar los aumentos excesivos de temperatura, se considera que se obtienen selectividades más favorables para el producto .

Según la presente invención, se ha encontrado ahora que enfriar y reciclar parte del efluente de la zona de reacción de hidroalquilación, con o sin adición de hidrógeno por etapas, permite un control de temperatura mejorado de manera que el procedimiento de hidroalquilación se puede operar en condiciones isotérmicas o casi isotérmicas, y se puede maximizar la selectividad para el monociclohexilbenceno deseado.

Compendio de la invención

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

1. (a) introducir hidrógeno y una alimentación líquida que comprende benceno en una zona de reacción;
2. (b) poner en contacto el benceno con el hidrógeno en la zona de reacción en condiciones de hidroalquilación para producir ciclohexilbenceno;
3. (c) retirar una corriente efluente que comprende ciclohexilbenceno y benceno sin reaccionar de dicha zona de reacción;
4. (d) dividir la corriente efluente en al menos primera y segunda porciones;
5. (e) enfriar la primera porción de corriente efluente; e
6. (f) reciclar la primera porción de corriente efluente enfriada a la zona de reacción;

en la que, la relación de la masa de la primera porción de corriente efluente a la masa de la segunda porción de corriente efluente es de al menos 2:1.

Convenientemente, la relación de la masa de la primera porción de corriente efluente a la masa de la segunda porción de corriente efluente es de al menos 3:1, preferiblemente de al menos 4:1.

Convenientemente, la etapa de enfriamiento (e) reduce la temperatura de la primera porción de corriente efluente en al menos 10 grados ºC, tal como en al menos 20 grados ºC, por ejemplo, en al menos 30 grados ºC.

Convenientemente, cualquier diferencia de temperatura entre la alimentación líquida introducida en la zona de reacción y la corriente efluente retirada de la zona de reacción es inferior a 60 grados ºC, preferiblemente inferior a 40 grados ºC.

Convenientemente, la relación en moles del hidrógeno introducido en la zona de reacción a benceno en la alimentación líquida está entre aproximadamente 0,15:1 y aproximadamente 15:1, por ejemplo, de aproximadamente 0,3:1 a aproximadamente 1:1.

Convenientemente, la zona de reacción contiene un catalizador que comprende al menos un tamiz molecular y al menos un metal de hidrogenación. En una realización, dicho al menos un tamiz molecular se selecciona de zeolita beta, mordenita, zeolita X, zeolita Y y un tamiz molecular de la familia MCM-22. En otra realización, dicho al menos un metal de hidrogenación se selecciona de paladio, rutenio, níquel, cinc, estaño, y cobalto.

En una realización, el procedimiento comprende además recuperar el ciclohexilbenceno de la segunda porción de la corriente efluente.

En otra realización, la segunda porción de corriente efluente se alimenta a al menos una zona de reacción adicional en la que el benceno sin reaccionar en la segunda porción de corriente efluente se pone en contacto con hidrógeno adicional, en condiciones de hidroalquilación para producir ciclohexilebenceno adicional. En algunas realizaciones, la segunda porción de corriente efluente comprende hidrógeno sin reaccionar y el hidrógeno sin reaccionar se alimenta con la segunda porción de corriente efluente a dicha al menos una zona de reacción adicional, o el hidrógeno sin reaccionar se separa de la segunda porción de corriente efluente y posteriormente se recicla a la primera zona de reacción o se alimenta a dicha al menos una zona de reacción adicional.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1, es un diagrama de un reactor de dos etapas para realizar el procedimiento de hidroalquilación de benceno del Ejemplo 1.

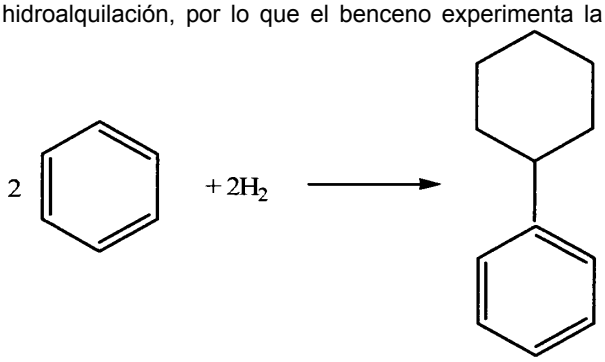
La Figura 2, es un diagrama de un reactor de tres etapas para realizar el procedimiento de hidroalquilación de benceno del Ejemplo 2.

Descripción detallada de la invención

En la presente invención se describe un procedimiento de hidroalquilación de benceno para producir ciclohexilbenceno y posteriormente, la conversión de ciclohexilbenceno en ciclohexanona y fenol. En la medida en que la etapa de hidroalquilación produce diciclohexilbenceno además del producto de monociclohexilbenceno deseado, el procedimiento puede incluir la etapa adicional de transalquilar el diciclohexilbenceno con benceno adicional para producir producto de monociclohexilbenceno adicional.

Hidroalquilación de benceno

La primera etapa en el presente procedimiento comprende poner en contacto hidrógeno y una alimentación líquida que contiene benceno con un catalizador de hidroalquilación, en al menos una zona de reacción en condiciones de hidroalquilación, por lo que el benceno experimenta la siguiente reacción para producir ciclohexilbenceno (CHB):



Reacciones de competencia incluyen la saturación completa del benceno produciendo ciclohexano, dialquilación produciendo diciclohexilbenceno y reacciones de reorganización/alquilación produciendo impurezas, tales como metilciclopentilbenceno (MCPB). Aunque el diciclohexilbenceno 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.

Uno de los factores que es importante en maximizar la selectividad para ciclohexilbencenos es la temperatura de reacción, favoreciendo generalmente las temperaturas inferiores la producción de los ciclohexilbencenos deseados. Sin embargo, la hidroalquilación de benceno es exotérmica y de ahí que sea importante para limitar la subida de temperatura en la etapa de hidroalquilación. En el presente procedimiento esto se logra dividiendo la corriente efluente líquida de la zona de reacción de hidroalquilación en al menos primera y segunda porciones, y enfriando posteriormente la primera porción de corriente efluente, convenientemente en al menos 10 grados ºC, preferiblemente en al menos 20 grados ºC, por ejemplo, en al menos 30 grados ºC, y reciclando posteriormente la primera porción de corriente efluente líquida enfriada, pero no la segunda porción de corriente efluente, a la zona de reacción. Al asegurar que la relación de la masa de la primera porción de corriente efluente enfriada reciclada a la zona de reacción de hidroalquilación con respecto a la masa de la segunda porción de corriente efluente sea de al menos 2:1, tal como de al menos 3:1, por ejemplo, de al menos 4:1, el aumento de temperatura en la zona de reacción durante la reacción de hidroalquilación se puede mantener preferiblemente a menos de 60 grados ºC, tal como a menos de 40 grados ºC. A este respecto, el aumento de temperatura en la zona de reacción durante la reacción de hidroalquilación se define como, la diferencia entre la temperatura de la alimentación líquida que contiene benceno que entra en la zona de reacción y la temperatura de la corriente efluente líquida que se retira de la zona de reacción.

Generalmente, la corriente efluente comprende benceno sin reaccionar además del ciclohexilbenceno deseado y la segunda porción de corriente efluente se alimenta a al menos una zona de reacción adicional, en la que el benceno sin reaccionar se pone en contacto con hidrógeno adicional, en condiciones de hidroalquilación para producir ciclohexilbenceno adicional. Como en el caso de la primera zona de reacción mencionada, el aumento de temperatura en la zona de reacción adicional se controla convenientemente enfriando parte del efluente líquido de la

zona de reacción adicional en al menos 10 grados ºC, convenientemente en al menos 20 grados ºC, por ejemplo, en al menos 30 grados ºC, y reciclando posteriormente el efluente líquido enfriado a la zona de reacción adicional.

En algunas realizaciones, la segunda porción de corriente efluente comprende hidrógeno sin reaccionar y el hidrógeno sin reaccionar se alimenta con la segunda porción de corriente efluente a dicha al menos una zona de reacción adicional, o el hidrógeno sin reaccionar se separa de la segunda porción de corriente efluente y se recicla posteriormente a dicha primera zona de reacción mencionada, o se alimenta a dicha al menos una zona de reacción adicional.

En el presente procedimiento de hidroalquilación se puede usar cualquier alimentación de benceno disponible comercialmente, pero preferiblemente el benceno que 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.

Convenientemente, la alimentación total a la etapa de hidroalquilación contiene menos de 1000 ppm, tal como menos de 500 ppm, por ejemplo menos de 500 ppm, de agua. La alimentación total contiene normalmente menos de 100 ppm, tal como menos de 30 ppm, por ejemplo menos de 3 ppm de azufre. La alimentación total contiene generalmente menos de 10 ppm en peso, tal como menos de 1 ppm, por ejemplo menos de 0,1 ppm de nitrógeno. En realizaciones preferidas, el contenido de los tres tipos de impurezas (agua, azufre y nitrógeno) se restringe a cualquier combinación de los intervalos especificados antes.

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. Generalmente, la relación en moles del hidrógeno introducido en la zona, o en cada zona de reacción, con respecto al benceno en la alimentación líquida a la zona, o a cada zona de reacción, está entre aproximadamente 0,15:1 1 y aproximadamente 15:1, por ejemplo entre aproximadamente 0,3:1 y aproximadamente 1:1, tal como entre aproximadamente 0,4:1 y aproximadamente 0,9:1. Las temperaturas adecuadas para la reacción de hidroalquilación están entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 250°C, tal como entre aproximadamente 120°C y aproximadamente 200°C. Las presiones de reacción adecuadas varían entre aproximadamente 100 y aproximadamente 7.000 kPa, tal como entre aproximadamente 500 y aproximadamente 5.000 kPa.

La reacción de hidroalquilación puede emplear, por ejemplo, un catalizador bifuncional que comprende un tamiz molecular y un metal de hidrogenación. Preferiblemente, el tamiz molecular se selecciona de zeolita beta, mordenita, zeolita X, zeolita Y 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. La zeolita Y es un material que se produce de manera natural, pero también está disponible en formas sintéticas, tales como zeolita Y Ultraestable (USY) y zeolita Y Desaluminizada Y (Deal Y). El tamiz molecular Y Ultraestable bajo en sodio (USY) se describe en las patentes de EE.UU. N°s 3.293.192 y 3.449.070. Se puede preparar zeolita Y desaluminizada (Deal Y) por el método encontrado en la Patente de EE.UU. N° 3.442.795. La zeolita UHP-Y se describe en la Patente de EE.UU. N° 4.401.556. La mordenita es también un material que se produce de manera natural, y también está disponible en formas sintéticas, tal como TEA-mordenita (es decir, mordenita sintética preparada a partir de una mezcla de reacción que comprende un agente director de tetraetilamonio). La TEA-mordenita se describe en las patentes de EE.UU. N°s 3.766.093 y 3.894.104. 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. Tales estructuras cristalinas se analizan en el "Atlas of Zeolite Framework Types", quinta edición, 2001. ;

- 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±0,25, 6,9±0,15, 3,57±0,07 y 3,42±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. Los tamices moleculares de la familia MCM-22 incluyen MCM-22 (descritos 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 6.007.498), ITQ-2 (descrito en la publicación de patente internacional nº WO 97/17290), 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 los mismos. Preferiblemente, 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. 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 en el catalizador se selecciona de manera que la proporción en moles del aluminio en el tamiz molecular con respecto al metal de hidrogenación, sea de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 1500, por ejemplo de aproximadamente 75 a aproximadamente 750, por ejemplo 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 diciclohexilbenceno 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).

El metal de hidrogenación se deposita sobre el óxido inorgánico, de forma conveniente por impregnación, 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 gránulos 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 boquilla 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.

Los materiales 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. Los 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 porción efluente que no se ha empleado como la corriente de reciclo enfriada se puede tratar para obtener los productos deseados. Así, la alimentación aromática que no ha reaccionado se recupera normalmente por destilación y se recicla al reactor de alquilación. Los productos de la destilación de benceno se pueden destilar de nuevo para separar el producto de monociclobenceno de cualquier dicilohexilbenceno y otros prodcutos 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.

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 normalmente bajo al menos unas condiciones en fase líquida parcial, que incluyen de forma adecuada una temperatura de aproximadamente 100 a aproximadamente 300°C y/o una presión de aproximadamente 800 a aproximadamente 3.500 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/diciclohexilbenceno 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 puede lograr introduciendo un gas que contiene oxígeno, tal como aire, en una fase líquida que contiene el ciclohexilbenceno. A diferencia del cumeno, la oxidación en aire atmosférico de ciclohexilbenceno en ausencia de un catalizador es muy lenta y de ahí que la oxidación se lleve cabo preferiblemente en presencia de un catalizador.

Son catalizadores adecuados para la etapa de oxidación de ciclohexilbenceno, las imidas cíclicas N-hidroxisustituidas descritas en la 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-hidroxi(imida tartárica), N-hidroxi-5-norbornen-2,3-dicarboximida, exo-N-hidroxi-7-oxabiciclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximida, N-hidroxi-cis-ciclohexano-1,2-dicarboximida, N-hidroxi-cis-4-ciclohexano-1,2-dicarboximida, sal de sodio de N-hidroxinaftalimida o N-hidroxi-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, obteniéndose un catalizador heterogéneo. Normalmente, la imida cíclica N-hidroxi sustituida o el ácido N,N',N"-trihidroxiisocianúrico se emplea en una cantidad de 0,0001% en moles 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 90ºC a aproximadamente 130ºC, y/o una presión de 50 a 10.000 kPa. Como medio oxidante se puede usar cualquier gas que contenga oxígeno, preferiblemente 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. La escisión se puede llevar a cabo, por ejemplo, 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. El hidroperóxido de ciclohexilbenceno se diluye preferiblemente en un disolvente orgánico inerte a la reacción de escisión, tal como metiletilcetona, ciclohexanona, fenol o ciclohexilbenceno, para ayudar a la retirada de calor. La reacción de escisión se realiza convenientemente 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 preferido es

ácido sulfúrico, situándose las concentraciones preferidas en el intervalo de 0,05 a 5% en peso. Para un catalizador ácido homogéneo, preferiblemente 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 usar 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. La ciclohexanona bruta o purificada se puede someter a deshidrogenación con el fin de convertirla en fenol. Tal deshidrogenación se puede realizar, por ejemplo, sobre un catalizador como platino, níquel o paladio.

Ahora se describirá con más detalle la invención, en referencia a los Ejemplos no limitativos y las figuras anexas.

Ejemplo 1: Hidroalquilación de benceno de dos etapas

La Figura 1, se refiere a un sistema reactor de dos etapas adecuado para llevar a cabo el presente procedimiento de hidroalquilación, que incluye un recipiente de reacción 11 que comprende primer y segundo lechos catalíticos fijos 12(a), 12(b) respectivamente conectados en serie. Todo el benceno de nueva aportación usado en el procedimiento se suministra al primer lecho catalítico 12(a) como un líquido a través de la entrada 13, mientras que la corriente de alimentación de hidrógeno 14 se divide en dos partes y se suministra igualmente al primer y segundo lechos catalíticos 12(a), 12(b) a través de las tuberías 15(a), 15(b) respectivamente. Todo o parte el hidrógeno suministrado a través de la tubería 15(a) reacciona con parte del benceno en el primer lecho catalítico 12(a) para formar ciclohexano, que alquila rápidamente benceno o ciclohexilbenceno, formando ciclohexilbenceno o diciclohexilbenceno. El resto del hidrógeno se convierte en benceno todo hasta ciclohexano. Los subproductos traza no se contemplan en este modelo. Así, una primera corriente efluente líquida sale del primer lecho catalítico 12(a) compuesto principalmente de benceno sin reaccionar junto con menores cantidades de ciclohexilbenceno, diciclohexilbenceno y ciclohexano.

La primera corriente efluente líquida se divide en dos (primera y segunda) porciones 17(a), 17(b). La primera porción de la primera corriente efluente 17(a) se recircula mediante una bomba 18 a través de un intercambiador de calor 19, que disminuye la temperatura de la corriente 17(a), a la entrada 13, donde la primera porción 17(a) se mezcla con el benceno de nueva aportación y el hidrógeno que entra en el primer lecho catalítico 12(a). La segunda porción de la primera corriente efluente 17(b) se combina con hidrógeno en la tubería 15(b) y se alimenta al segundo lecho catalítico 12(b) donde al menos parte del benceno sin reaccionar se convierte en ciclohexilbenceno, diciclohexilbenceno y ciclohexano adicional, que sale del segundo lecho catalítico 12(b) como una segunda corriente efluente líquida. La segunda corriente efluente líquida se divide en dos (primera y segunda) porciones 22(a), 22(b). La primera porción de la segunda corriente efluente 22(a) se recircula mediante una bomba 23 y se enfría a través de un intercambiador de calor 24 antes de combinarse con la segunda porción de la primera corriente efluente 17(b) y el hidrógeno 15(b) que entra en el segundo lecho catalítico 12(b). La segunda porción de la segunda corriente efluente 22(b) se separa para recuperar el producto de ciclohexilbenceno deseado.

En un ejemplo simulado de la producción de ciclohexilbenceno en el que se usa el aparato de la Figura 1, se alimentan 3,0 g moles/h de benceno y 1,11 moles/h de hidrógeno al recipiente de reacción 11, suministrándose mitad del hidrógeno al primer lecho catalítico 12(a) y la otra mitad al segundo lecho catalítico 12(b). El benceno se suministra al primer lecho catalítico 12(a) a 150°C y al fijar para que la relación en masa de la primera porción de la primera corriente efluente recirculante 17(a) a la segunda porción de la primera corriente efluente 17(b) sea 3:1 y para que la primera porción de la primera corriente efluente 17(a) se enfríe a 120°C en el intercambiador de calor 19, el primer lecho catalítico 12(a) se mantiene bajo condiciones adiabáticas, es decir, la temperatura de la segunda porción de la primera corriente efluente 17(b) es 150°C. La conversión del hidrógeno en el primer lecho catalítico 12(a) es de aproximadamente 92%, mientras que la conversión del benceno es de aproximadamente 16%.

Al controlar la relación en moles de la primera porción de la segunda corriente efluente recirculante 22(a) a la segunda porción de la segunda corriente efluente 22(b) a 3:1 y al enfriar la primera porción de la segunda corriente efluente 22(a) a 121,4°C en el intercambiador de calor 24, el segundo lecho catalítico 12(b) también se mantiene bajo condiciones adiabáticas, es decir, la temperatura de la segunda porción de la segunda corriente efluente 22(b) es 150°C. La conversión del hidrógeno en el segundo lecho catalítico 12(b) es de aproximadamente 85% y la conversión del benceno es de aproximadamente 18%. Con dos etapas de reacción, el producto final, la segunda porción de la segunda corriente efluente 22(b), contiene 25,2% en peso de ciclohexilbenceno, 5,0% en peso de diciclohexilbenceno y 1,0% en peso de ciclohexano. La conversión total de hidrógeno y benceno es 92 y 31 %, respectivamente.

Ejemplo 2: Hidroalquilación de benceno de tres etapas

La Figura 2, ilustra un sistema reactor de tres etapas adecuado para llevar a cabo el presente procedimiento de hidroalquilación y emplea números similares para indicar componentes similares al sistema de la Figura 1. En particular, el sistema de la Figura 2 incluye un recipiente de reacción 11 que comprende primer, segundo, y tercer lechos catalíticos fijos 12(a), 12(b) 12(c) respectivamente conectados en series. Como en el Ejemplo 1, todo el benceno de nueva aportación usado en el procedimiento se suministra al primer lecho catalítico 12(a) como un líquido a través de la entrada 13. Sin embargo, la corriente de alimentación de hidrógeno 14 se divide ahora en tres partes y se suministra igualmente a los lechos catalíticos 12(a), 12(b), 12(c) a través de las tuberías 15(a), 15(b), 15(c) respectivamente.

El primer y segundo lechos catalíticos 12(a) y 12(b) del sistema de la Figura 2, incluye también previsión para recircular y enfriar las porciones 17(a) y 22(a) de sus respectivos efluentes líquidos a través de las respectivas bombas 18 y 23, e intercambiadores de calor 19 y 24. Sin embargo, la segunda porción de la segunda corriente efluente 22(b) se combina ahora con el hidrógeno en la tubería 15(c) y se alimenta al tercer lecho catalítico 12(c) en el que al menos parte del benceno sin reaccionar se convierte en ciclohexilbenceno, diciclohexilbenceno y ciclohexano adicional, que salen del segundo lecho catalítico 12(b) como una tercera corriente líquida. La tercera corriente líquida se divide en dos (primera y segunda) porciones 25(a), 25(b), se recircula y se enfría una porción 25(a) mediante una bomba 26 y un intercambiador de calor 27, antes de combinarse con la segunda porción de la segunda corriente efluente 22(b) y el hidrógeno 15(c) que entra en el tercer lecho catalítico 12(c). La otra porción 25 (b) de la tercera corriente efluente se separa para recuperar el producto de ciclohexilbenceno deseado.

En un ejemplo simulado de la producción de ciclohexilbenceno en el que se usa el aparato de la Figura 2, se alimentan 3,0 g moles/h de benceno y 1,11 moles/h de hidrógeno al recipiente de reacción 11. El benceno se suministra al primer lecho catalítico 12(a) a 150°C y al disponer para que la relación en masa de la primera porción de la primera corriente efluente recirculante 17(a) a la segunda porción de la primera corriente efluente 17(b) sea 3:1 y que la primera porción de la primera corriente efluente 17(a) se enfríe a 129°C en el intercambiador de calor 19, el primer lecho catalítico 12(a) se mantiene bajo condiciones adiabáticas, es decir, la temperatura de la segunda porción de la primera corriente efluente 17(b) es 150°C. La conversión del hidrógeno en el primer lecho catalítico 12(a) es de aproximadamente 94%, mientras que la conversión del benceno es de aproximadamente 11%.

El segundo lecho catalítico 12(b) se mantiene también bajo condiciones adiabáticas al controlar la relación en masa de la primera porción de la segunda corriente efluente recirculante 22(a) a la segunda porción de la segunda corriente efluente 22(b) a 3:1 y al enfriar la primera porción de la segunda corriente efluente 22(a) a 129,7°C en el intercambiador de calor 24. La conversión del hidrógeno en el segundo lecho catalítico 12(b) es de aproximadamente 89% y la conversión del benceno es de aproximadamente 12%.

El tercer lecho catalítico 12(c) se mantiene también bajo condiciones adiabáticas al controlar la relación en masa de la primera porción de la tercera corriente efluente recirculante 25(a) a la segunda porción de la tercera corriente efluente 25(b) a 3:1 y al enfriar la primera porción de la tercera corriente efluente 25(a) a 132,5°C en el intercambiador de calor 27. La conversión del hidrógeno en el segundo lecho catalítico 12(b) es de aproximadamente 80% y la conversión del benceno es de aproximadamente 12%.

Con tres etapas de reacción, el producto final, la segunda porción de la tercera corriente efluente 25(b), contiene 25,6% en peso de ciclohexilbenceno, 4,9% en peso de diciclohexilbenceno, y 0,9% en peso de ciclohexano. La conversión total de hidrógeno y benceno es 92 y 31 %, respectivamente. Al comparar estos resultados con los del Ejemplo 1, se puede ver que al aumentar el número de etapas en el procedimiento de hidroalquilación de benceno puede aumentar la selectividad para ciclohexilbenceno y reducir la selectividad para subproductos de diciclohexilbenceno y ciclohexano.

Pese a que la presente invención se ha descrito e ilustrado conforme a realizaciones particulares, los expertos en la técnica apreciarán que la invención se presta a variaciones no necesariamente ilustradas en la misma.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir ciclohexilbenceno, comprendiendo el procedimiento:

(a) introducir hidrógeno y una alimentación líquida que comprende benceno en una zona de reacción;

(b) poner en contacto el benceno con el hidrógeno en la zona de reacción en condiciones de hidroalquilación para producir ciclohexilbenceno;

(c) retirar una corriente efluente que comprende ciclohexilbenceno y benceno sin reccionar de dicha zona de reacción;

(d) dividir la corriente efluente en al menos primera y segunda porciones;

(e) enfriar la primera porción de corriente efluente; y

(f) reciclar la primera porción de corriente efluente enfriada a la zona de reacción;

en el que, la relación de la masa de la primera porción de corriente efluente a la masa de la segunda porción de corriente efluente es de al menos 2:1.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación de la masa de la primera porción de corriente efluente a la masa de la segunda porción de corriente efluente es de al menos 3:1.

3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que la relación es de al menos 4:1.

4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el enfriamiento (e) reduce la temperatura de la primera porción de corriente efluente en al menos 10 grados ºC.

5. El procedimiento según la reivindicación 4, en el que la temperatura se reduce en al menos 20 grados ºC

6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la diferencia de temperatura entre la alimentación líquida introducida en la zona de reacción y la corriente efluente retirada de dicha zona de reacción es inferior a 60 grados ºC.

7. El procedimiento según la reivindicación 6, en el que la diferencia de temperatura es inferior a 40 grados ºC.

8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación en moles del hidrógeno al benceno introducido en la zona de reacción es de 0,15:1 a 15:1.

9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que la relación es de 0,3:1 a 1:1.

10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la zona de reacción contiene un catalizador que comprende al menos un tamiz molecular y al menos un metal de hidrogenación.

11. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicho al menos un tamiz molecular se selecciona de zeolita beta, mordenita, zeolita X y zeolita Y.

12. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicho al menos un 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 cualesquiera o más de los mismos.

13. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos parte de la segunda porción de corriente efluente se alimenta a al menos una zona de reacción adicional en la que el benceno sin reaccionar en la segunda porción de corriente efluente se pone en contacto con hidrógeno adicional bajo condiciones de hidroalquilación para producir ciclohexilbenceno adicional.

14. El procedimiento según la reivindicación 13, en el que dicha al menos parte de la segunda porción de corriente efluente se enfría antes de ser alimentada a dicha al menos una zona de reacción adicional.

15. Un método para coproducir fenol y ciclohexanona, comprendiendo el método 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.

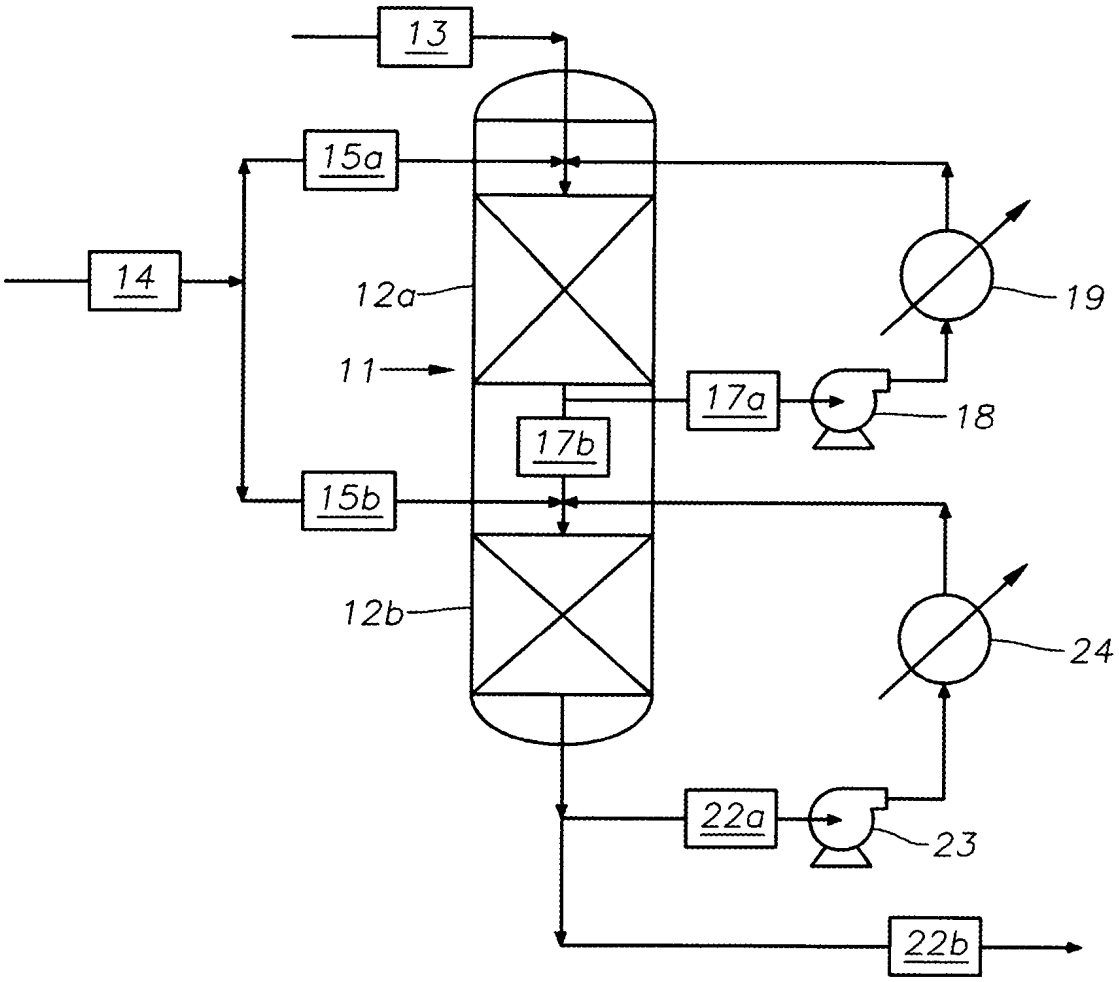


Fig. 1

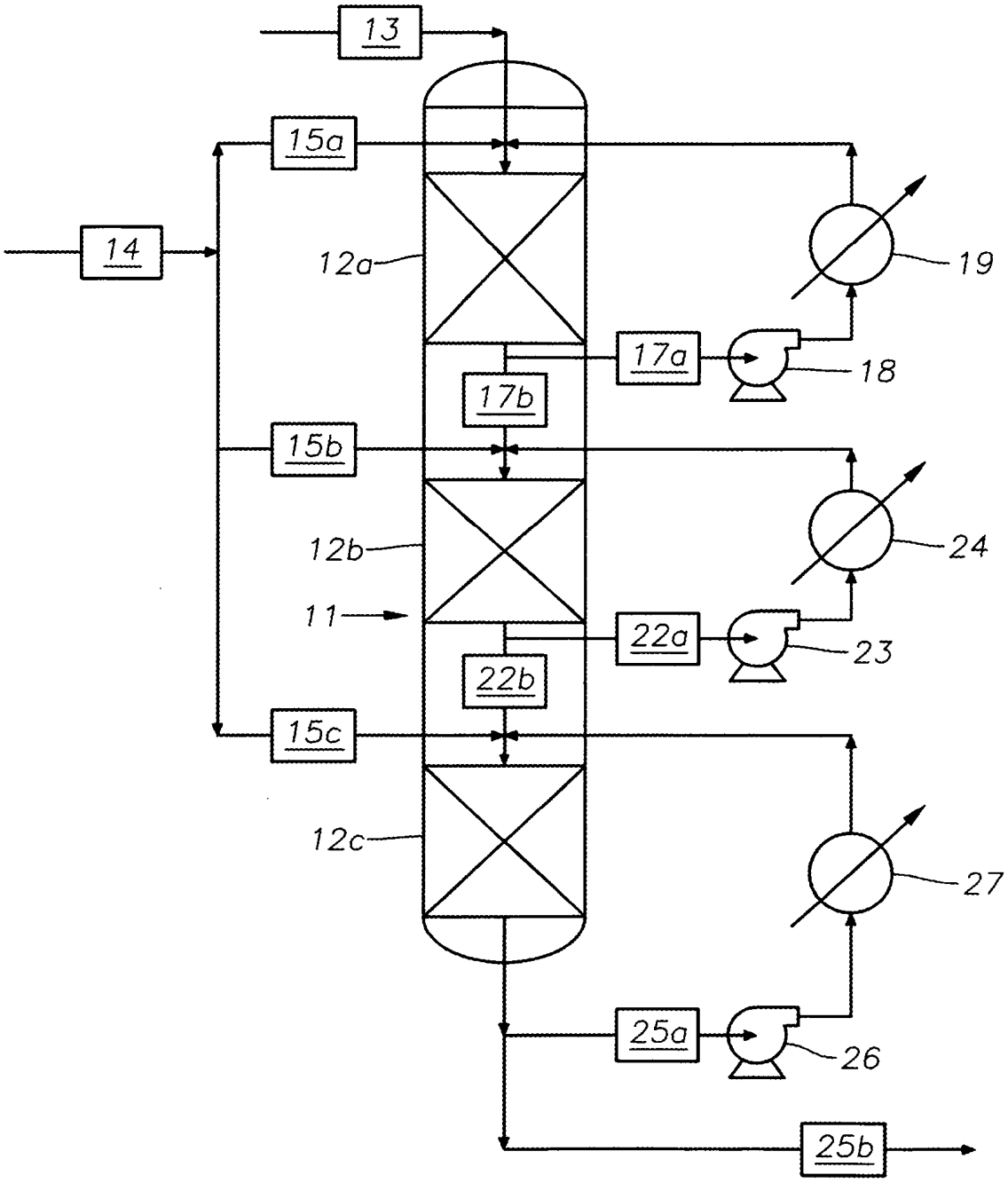

13
15a
14
12a
19
17a
18
17b
15b
12b
24
11
22a
23
22b
15c
12c
27
25a
26
25b

Fig. 2