

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 264**

51 Int. Cl.:

**C07C 2/66** (2006.01)  
**C07C 2/74** (2006.01)  
**C07C 37/08** (2006.01)  
**C07C 39/04** (2006.01)  
**C07C 13/28** (2006.01)  
**C07C 49/403** (2006.01)  
**C07C 45/53** (2006.01)  
**C07C 409/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2010 E 10748132 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013 EP 2448889**

54 Título: **Procedimiento de preparación de fenol y ciclohexanona**

30 Prioridad:

**29.06.2009 IT MI20091145**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**30.09.2013**

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)  
Piazza Boldrini, 1  
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**BENCINI, ELENA;  
GAMBAROTTI, CRISTIAN;  
MELONE, LUCIO;  
PASTORI, NADIA;  
PROSPERINI, SIMONA;  
PUNTA, CARLO y  
RECUPERO, FRANCESCO**

74 Agente/Representante:

**MIR PLAJA, Mireia**

**ES 2 424 264 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 de preparación de fenol y ciclohexanona

5 **Campo de la invención**

[0001] La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de fenol y ciclohexanona.

10 [0002] Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de ciclohexilbenceno y su transformación en fenol y ciclohexanona.

15 [0003] El ciclohexilbenceno se prepara por contacto entre benceno e hidrógeno bajo condiciones de hidroalquilación, o bien mediante la alquilación de benceno con ciclohexano. Ambos procesos son mediados por nuevos catalizadores que aquí se describen y se reivindican con esta finalidad. El ciclohexilbenceno es convertido en el correspondiente hidroperóxido mediante oxidación aeróbica selectiva bajo condiciones moderadas en presencia de un específico sistema catalítico. El hidroperóxido es luego transformado en fenol y ciclohexanona en un proceso catalizado por ácidos.

**Estado de la técnica antes de la invención**

20 [0004] La producción industrial de fenol se basa en el proceso de Hock, que supone la autooxidación de cumeno hasta el correspondiente hidroperóxido y su posterior descomposición catalizada por ácido para su transformación en fenol y acetona. (Ullman's Encyclopedia of Industrial Organic Chemicals, Vol. A9, 1958, 225, Wiley-VCH).

25 [0005] La fase más compleja que más ampliamente influencia a todo el proceso es la autooxidación, en la cual el hidroperóxido formado actúa como iniciador de la cadena de radicales por descomposición hasta radical cumiloxilo. Éste último puede formar alcohol cumílico mediante la sustracción de hidrógeno del cumeno, o bien puede experimentar  $\beta$ -escisión, dando acetofenona y radical metilo. Estos aspectos crean varios inconvenientes que influyen a todo el proceso. La selectividad en la formación del hidroperóxido disminuye en la misma medida en la que el propio hidroperóxido actúa como iniciador. Por otro lado, la descomposición del hidroperóxido aumenta con la conversión y la temperatura. Una alta conversión ocasiona una más alta concentración de hidroperóxido y por consiguiente una mayor descomposición y una más baja selectividad. Además, el radical metilo, formado en la  $\beta$ -escisión del radical cumiloxilo, es oxidado bajo las condiciones de reacción para transformarse en ácido fórmico. Éste último cataliza la descomposición del hidroperóxido para su transformación en fenol, lo cual inhibe el proceso de oxidación. En los procesos industriales, la presencia de ácido fórmico por consiguiente crea la necesidad de operar en presencia de una base, para neutralizar el ácido carboxílico. Este problema también surge en la oxidación de otros derivados aromáticos de alquilo, tal como por ejemplo en la oxidación de sec-butilbenceno, en la cual se forman significantes cantidades de ácido acético (WO 2009/058527).

35 [0006] A fin de eliminar o reducir estas desventajas, se han tomado en consideración varios recursos, tales como el uso de adecuados complejos metálicos como catalizadores o cocatalizadores, los cuales incrementan la tasa de conversión y permiten trabajar a temperaturas más bajas a las cuales es más estable el hidroperóxido (Ishii, Y. et al. J. Mol. Catalysis A, 1987, 117, 123). La más alta estabilidad térmica de los hidroperóxidos a bajas temperaturas, sin embargo, es equilibrada negativamente por la descomposición redox ocasionada por las sales metálicas. Estos sistemas catalíticos han demostrado en consecuencia ser inadecuados para la preparación de hidroperóxidos, mientras que son de gran interés industrial para la preparación de otros productos oxigenados (alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos).

45 [0007] Recientemente se han propuesto nuevos sistemas catalíticos para la oxidación aeróbica de cumeno y otros alquilbencenos, sobre la base del uso de N-hidroxiimidaz y N-hidroxisulfamidas asociadas con iniciadores de radicales, tales como peróxidos o azoderivados que operan sin sales metálicas (Ishii, Y. et al. Adv. Synth. Catal. 2001, 343, 809 y 2004, 346, 199; Sheldon, R.A. et al. Adv. Synth. Catal. 2004, 346, 1051; Levin, D. et al. WO 2007/073916 A1; patentes US 6.852.893 y 6.720.462). Es de particular interés la N-hidroxi-ftalimida, que puede ser fácilmente obtenida de productos industriales de bajo coste (anhídrido ftálico e hidroxilamina) (Minisci, F. et al. J. Mol. Catal. A, 2003, 63, 204 y 2006, 251, 129; Recupero, F. and Punta C., Chem. Rev. 2007, 107, 3800-3842).

50 [0008] En presencia de N-hidroxi-ftalimida (NH-PI), los aldehídos han demostrado tener una considerable actividad para la producción de hidroperóxido de compuestos aromáticos de alquilo bajo condiciones aeróbicas moderadas, con una alta conversión y selectividad. (Minisci et al. WO 2008/037435; Minisci et al. IT 1 387 091).

60 [0009] El uso de N-hidroxiderivados tiene claras ventajas con respecto a las autooxidaciones no catalizadas, pero también varias desventajas que se derivan de la descomposición de los iniciadores.

[0010] Los Solicitantes han descubierto recientemente que la N-hidroxi-ftalimida puede catalizar la peroxidación de compuestos aromáticos de alquilo bajo condiciones moderadas si la oxidación aeróbica es realizada en presencia de

5 una cantidad moderada de solventes polares (cetonas, nitrilos, ésteres, carbonatos de dialquilo y alcoholes terciarios) que son completamente estables bajo las condiciones de trabajo (Minisci et al. IT 1387092). El solvente polar tiene una función clave que es la de favorecer la disolución del catalizador orgánico, que de otro modo es esencialmente insoluble bajo las condiciones de trabajo que son necesarias para garantizar una alta selectividad a hidroperóxido (una temperatura de preferiblemente menos de 110°C). Bajo las mismas condiciones de trabajo, en ausencia de N-hidroxiderivado no hay reacción significativa alguna.

10 **[0011]** Es extremadamente alta la selectividad de este proceso para la transformación en hidroperóxido. El catalizador permanece inalterado y puede ser fácilmente recuperado al final de la reacción por medio de cristalización y/o extracción con agua o adsorción sobre varios sustratos.

15 **[0012]** En la peroxidación de cumeno, la acetona es la más ventajosa de entre los solventes polares puesto que la misma es obtenida como coproducto durante la descomposición ácida del hidroperóxido para su transformación en fenol.

**[0013]** La demanda de fenol, sin embargo, va constantemente en aumento con respecto a la de acetona. Hay en consecuencia un creciente interés en procedimientos de producción de fenol que eviten la formación de acetona.

20 **[0014]** La peroxidación de sec-butilbenceno es interesante por cuanto que el coste del propileno, con respecto al de los butenos, va continuamente en aumento, y la oferta es menor que la demanda del mercado.

25 **[0015]** El ciclohexilbenceno es aún más interesante. También ha sido posible realizar el proceso de peroxidación en este derivado con el método que constituye el objeto de la presente invención. La correspondiente ciclohexanona, obtenida junto con fenol, es de gran interés industrial para la producción de caprolactona (precursor del nilón 6) y de ácido adípico. Además, la posibilidad de convertir fenol en ciclohexanona mediante hidrogenación, y ciclohexanona en fenol mediante deshidrogenación (Sheldon et al. Tetrahedron 2002, página 9055) permite programar la producción sobre la base de la variación de las demandas del mercado para los dos productos.

30 **[0016]** Es sabido que puede producirse ciclohexilbenceno haciendo que benceno reaccione con hidrógeno en presencia de un catalizador basado en rutenio y níquel soportados en zeolita beta (patente US N° 5.053.571); o bien en presencia de monóxido de carbono y zeolitas X o Y que contengan paladio (patente US N° 5.146.024); o bien en presencia de un catalizador bifuncional que incluya a un tamiz molecular de la familia MCM-22 y un catalizador metálico seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de paladio, rutenio, níquel, cobalto o una mezcla de los mismos (patente US N° 6.037.513).

35 **[0017]** Más recientemente se ha descubierto que la eficiencia del catalizador bifuncional anteriormente descrito se ve incrementada soportando el metal en un óxido orgánico, usado en forma de un material compuesto con tamices moleculares. Este catalizador conduce a una mayor selectividad para mono- y dicitlohexilbenceno, reduciendo la formación de ciclohexano (WO 2009/021604).

40 **[0018]** Un método alternativo para la preparación de ciclohexilbenceno es la reacción de Friedel-Crafts entre benceno y ciclohexano. Estos tipos de procesos están siendo cada vez más frecuentemente realizados por medio de catalizadores ácidos heterogéneos, preferiblemente basados en zeolitas.

45 **[0019]** Los Solicitantes han desarrollado recientemente una zeolita Y innovadora que pertenece al grupo de las zeolitas de gran porosidad e incluye  $\gamma$ -alúmina como ligando inorgánico (Bencini et al. patente US N° 8.207.388).

50 **[0020]** Este catalizador ha demostrado ser particularmente eficaz en la transalquilación de hidrocarburos aromáticos polialquilados, bajo condiciones de trabajo tales que la reacción tiene lugar al menos parcialmente en fase líquida.

**[0021]** La presente invención se refiere a la aplicación de este sistema catalizador a la reacción de alquilación de benceno con ciclohexeno y, en presencia de un metal hidrogenante, a la reacción de hidroalquilación de benceno por contacto con hidrógeno.

## 55 Descripción de la invención

60 **[0022]** El objeto de la presente invención, mejor descrita en las reivindicaciones adjuntas, por consiguiente se refiere a: 1) la preparación de ciclohexilbenceno mediante la hidroalquilación de benceno por contacto con hidrógeno o la alquilación de benceno con ciclohexeno usando zeolitas Y innovadoras como catalizadores; 2) la oxidación aeróbica selectiva de ciclohexilbenceno hasta el correspondiente hidroperóxido catalizada por N-hidroxiderivados en presencia de solventes polares; 3) la escisión del hidroperóxido de ciclohexilbenceno hasta fenol y ciclohexanona por medio de catalizadores ácidos homogéneos o heterogéneos.

**Preparación de ciclohexilbenceno**

5 [0023] El ciclohexilbenceno se prepara según dos métodos distintos. El primer método comprende la reacción de alquilación de benceno con ciclohexeno en presencia de un catalizador basado en zeolita Y preparada como se describe en la patente US N° 8.207.388.

10 [0024] La mezcla de alimentación, que consta de benceno y ciclohexeno, antes de ser introducida en el reactor es tratada con adecuados agentes deshidratantes, como por ejemplo alúmina, para reducir la cantidad de agua contenida en la misma hasta menos de 100 ppm, tal como por ejemplo hasta menos de 50 ppm.

15 [0025] La temperatura de reacción no sobrepasa los 220°C, y preferiblemente va desde 120 hasta 180°C, siendo por ejemplo de 150°C. La presión de trabajo va desde 25 hasta 50 bares, siendo por ejemplo de 37 bares. La velocidad espacial, expresada como LHSV (Liquid Hourly Space Velocity = Velocidad Espacial Horaria del Líquido), va desde 0,5 hasta 4 horas<sup>-1</sup>, siendo por ejemplo de 2 horas<sup>-1</sup>. A fin de maximizar el rendimiento de obtención del producto monoalquilado, se usa un exceso de benceno, yendo las relaciones molares de benceno/ciclohexeno desde 5 hasta 30, y siendo dicha relación por ejemplo igual a 10.

20 [0026] Las condiciones de reacción garantizan una casi total conversión del ciclohexeno, con una alta selectividad para el producto de monoalquilación de benceno. Cualesquiera posibles productos de polialquilación pueden ser fácilmente reutilizados mediante transalquilación en presencia del mismo catalizador.

25 [0027] Como alternativa, el ciclohexilbenceno se prepara por contacto entre benceno e hidrógeno en presencia de un catalizador de hidroalquilación basado en zeolita Y, preparado como se describe en la patente US 8.207.388, y que contiene un porcentaje de metal soportado según técnicas de impregnación conocidas en la literatura (tal como por ejemplo las indicadas en la patente US 5.146.024). El porcentaje de metal va desde un 0,05 hasta un 1,5% en peso, y preferiblemente desde un 0,2 hasta un 0,5%, y es igual por ejemplo a un 0,3% en peso. El metal puede ser seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de paladio, platino, níquel y rutenio, siendo preferido el paladio.

30 [0028] La temperatura de reacción no sobrepasa los 300°C, y preferiblemente va desde 120 hasta 200°C, siendo por ejemplo de 130°C. La presión de trabajo va desde 10 hasta 30 bares, siendo por ejemplo de 15 bares. La velocidad espacial, expresada como WHSV (Velocidad Espacial Horaria del Líquido), va desde 1 hasta 4 horas<sup>-1</sup>, siendo por ejemplo de 2 horas<sup>-1</sup>. La relación molar de hidrógeno/benceno va desde 0,1:1 hasta 10:1, y preferiblemente desde 0,5:1 hasta 5:1, siendo por ejemplo de 1:1.

35 [0029] Las condiciones de reacción garantizan una buena conversión de benceno, con una alta selectividad para el producto de hidromonoalquilación.

**Oxidación de ciclohexilbenceno**

40 [0030] El ciclohexilbenceno, preparado según uno de los dos procedimientos anteriormente descritos, es convertido en el correspondiente hidroperóxido mediante oxidación aeróbica en presencia de un sistema catalítico, el cual incluye a los miembros del grupo que consta de N-hidroxiimidias o N-hidroxisulfamidas, y preferiblemente N-hidroxiptalimidias, tal como por ejemplo N-hidroxiptalimida asociada con un solvente polar. La temperatura no sobrepasa los 130°C, y va por ejemplo desde 50 hasta 110°C, y preferiblemente desde 80 hasta 100°C. El solvente polar puede ser una cetona cíclica o acíclica de C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> (tal como por ejemplo acetona, metiletilcetona, 2-pentanona, 3-pentanona, metil-t-butilcetona y ciclohexanona), también la misma ciclohexanona procedente de la descomposición ácida del hidroperóxido, u otros solventes tales como nitrilos, ésteres, alcoholes terciarios y carbonatos de dialquilo, también estables bajo las condiciones de reacción.

50 [0031] La cantidad de catalizador N-hidroxiderivado va desde un 0,1 hasta un 10% molar, tal como por ejemplo desde un 0,5 hasta un 5%, y preferiblemente desde un 1 hasta un 2% molar.

55 [0032] La relación entre el volumen de solvente polar y el volumen de alquilbenceno preferiblemente varía dentro de la gama de relaciones que va desde la de 5:1 hasta la de 1:20.

[0033] La reacción se realiza con oxígeno o aire o con mezclas de N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> que tengan una relación entre N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> que vaya desde la de 10:1 hasta la de 1:10, trabajando a presiones que van desde 1 hasta 20 bares.

60 [0034] Al final de la reacción, el N-hidroxiderivado, y en particular la más conveniente N-hidroxiptalimida, es en su mayor parte recuperada por cristalización desde la mezcla de reacción de la cual se ha retirado por destilación el solvente polar. La pequeña cantidad de catalizador residual puede ser recuperada de la mezcla de reacción mediante extracción con agua o adsorción sobre varios sustratos.

[0035] Bajo las mismas condiciones de trabajo, en ausencia de N-hidroxifitalimida la reacción no tiene lugar en grado significativo.

## 5 Escisión del hidroperóxido de ciclohexilbenceno hasta fenol y ciclohexanona

[0036] El hidroperóxido de ciclohexilbenceno, obtenido en la fase de oxidación de ciclohexilbenceno según el procedimiento anteriormente descrito, es finalmente transformado en fenol y ciclohexanona por contacto con un catalizador ácido en fase homogénea y heterogénea.

[0037] Tras haber retirado el solvente polar usado en la reacción de oxidación, y tras haber recuperado el catalizador, la mezcla de reacción es introducida en el reactor de escisión, preferiblemente a una concentración de hidroperóxido obtenido en el proceso de oxidación que va por ejemplo de un 20 a un 30%. Como alternativa, la mezcla de reacción de oxidación puede ser concentrada hasta un 80% de hidroperóxido antes de ser introducida en el reactor de escisión, mediante eliminación del ciclohexilbenceno a presión reducida. Como alternativa, la mezcla de reacción de oxidación puede ser diluida con solvente inerte, lo cual favorece la remoción del calor que se desarrolla,

[0038] La reacción de escisión puede ser realizada en una unidad de destilación. El proceso se realiza a una temperatura que va desde 0 hasta 150°C, y preferiblemente desde 20 hasta 90°C. La presión va preferiblemente desde 1 hasta 20 bares.

[0039] Pueden usarse como catalizadores homogéneos ácidos próticos (como por ejemplo ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico y ácido p-toluenosulfónico) o ácidos de Lewis (como por ejemplo cloruro férrico, cloruro de cinc y trifluoruro de boro). Pueden usarse como catalizadores heterogéneos zeolitas ácidas tales como, por ejemplo, zeolitas beta, zeolitas Y, X, ZSM-5, ZSM-12 o mordenita.

[0040] La mezcla derivada de la escisión es sometida a destilación para recuperar ciclohexanona, fenol y ciclohexilbenceno que no ha reaccionado.

[0041] El fenol puede ser convertido en ciclohexanona mediante hidrogenación y la ciclohexanona puede ser convertida en fenol mediante deshidrogenación.

[0042] Los ejemplos siguientes se dan a efectos de ilustrar el procedimiento de la presente invención.

## 35 Ejemplo 1

[0043] Para la alquilación de benceno con ciclohexeno, se usa como catalizador de alquilación el catalizador basado en zeolita Y y preparado como se describe en el Ejemplo 1 de la Patente US N° 8.207.388. El reactor que se usa para el ensayo catalítico es del tipo Berty y consta de una cámara de reacción que tiene una capacidad de 250 cm<sup>3</sup> y en cuyo interior hay un tambor de 50 cm<sup>3</sup> en el interior del cual se carga el catalizador anteriormente indicado. La cabeza del reactor está situada en la parte superior de la cámara de reacción y soporta un rotor que gira por medio de una junta magnética. El reactor está equipado con un sistema de regulación de la temperatura y la presión. Antes de ser introducida en el reactor, la mezcla de alimentación se pasa por una columna de alúmina para reducir la cantidad de agua contenida en la misma hasta menos de 50 ppm, y es luego aportada en continuo al reactor. Las condiciones bajo las cuales se realiza el ensayo son las siguientes: temperatura de reacción igual a 150°C, presión de reacción igual a 37 bares, velocidad espacial expresada como LHSV igual a 2 horas<sup>-1</sup>, y relación molar de benceno/ciclohexeno igual a 10. El efluente del reactor es recogido en un tanque y es analizado por medio de cromatografía de gases usando un aparato de medida HP 5890 Serie 2 equipado con una columna capilar con una fase estacionaria de Carbovax 20M y un detector del tipo de los de ionización de llama (FID).

[0044] Bajo las condiciones de reacción anteriormente indicadas, se obtiene una conversión de ciclohexeno de un 99,6%, con una selectividad para ciclohexilbenceno de un 87,7% y una selectividad para compuestos aromáticos útiles (entendidos como la suma del deseado producto ciclohexilbenceno y de los dicitoclohexilbencenos que pueden ser recuperados mediante transalquilación) de un 98,3%.

## 55 Ejemplo 2

[0045] Para la hidroalquilación de benceno, se usa como catalizador el catalizador basado en zeolita Y, preparado como se describe en el Ejemplo 1 de la Patente US N° 8.207.388 y que contiene un 0,3% de paladio soportado según técnicas de impregnación que son conocidas en la literatura. El dispositivo experimental que se usa es el mismo como el que se describe en el Ejemplo 1. Las condiciones bajo las cuales se realiza el ensayo, tras la activación del metal mediante pretratamiento con hidrógeno, son las siguientes: temperatura de reacción igual a 120°C, presión de reacción igual a 15 bares, velocidad espacial expresada como WHSV igual a 2 horas<sup>-1</sup>, y relaciones molares de hidrógeno/benceno 1:1. El efluente del reactor es recogido en un tanque y analizado por medio de cromatografía de gases usando un aparato de

medida HP 5890 Serie 2 equipado con una columna capilar con una fase estacionaria de Carbovax 20M y un detector del tipo de los de ionización de llama (FID).

5 [0046] Bajo las condiciones de reacción anteriormente indicadas, se obtiene una conversión de benceno igual a un 52,5%, con una selectividad para ciclohexilbenceno de un 41,6%.

### Ejemplo 3

10 [0047] Se tiene en agitación a 70°C por espacio de 24 horas en una atmósfera de oxígeno y a una presión de 1 bar una solución que consta de 5 ml de ciclohexilbenceno (29,4 mmoles) preparado como se ha descrito en los Ejemplos 1 o 2, 1,90 ml de acetonitrilo y 0,29 mmoles de N-hidroxifalimida. El análisis por resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H de la mezcla de reacción indicó una conversión de ciclohexilbenceno igual a un 28% con una selectividad para hidroperóxido de ciclohexilbenceno de un 99% (resultado confirmado mediante titulación yodométrica, análisis por cromatografía de gases-espectrometría de masas en presencia de un patrón interno tras reducción del hidroperóxido hasta el correspondiente alcohol con PPh<sub>3</sub> y análisis por cromatografía de líquidos de alto rendimiento de la mezcla de reacción sin tratamiento alguno). No hubo descomposición de la N-hidroxifalimida. El acetonitrilo es retirado mediante destilación y se recuperan 0,52 mmoles de N-hidroxifalimida.

### Ejemplo 4

20 [0048] Se adopta el mismo procedimiento como el que se ha descrito en el Ejemplo 3, usando 2-pentanona a 100°C en lugar de acetonitrilo y dejando que la mezcla reaccione por espacio de 6 horas. El análisis por resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H de la mezcla de reacción indicó una conversión de ciclohexilbenceno igual a un 35% con una selectividad para hidroperóxido de cumilo de un 99% (resultado confirmado mediante titulación yodométrica y análisis por cromatografía de líquidos de alto rendimiento con un patrón interno). Se recuperan 0,51 mmoles de N-hidroxifalimida.

### Ejemplo 5

30 [0049] Se adopta el mismo procedimiento como el que se describe en el Ejemplo 3, usando propionitrilo a 100°C en lugar de acetonitrilo y dejando que la mezcla reaccione por espacio de 6 horas. El análisis por resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H de la mezcla de reacción indica una conversión de ciclohexilbenceno igual a un 36% con una selectividad para hidroperóxido de cumilo de un 99% (resultado confirmado mediante titulación yodométrica y análisis por cromatografía de líquidos de alto rendimiento con un patrón interno). Se recuperan 0,51 mmoles de N-hidroxifalimida.

### Ejemplo 6 - Comparativo

35 [0050] Se adopta el mismo procedimiento como el que se describe en el Ejemplo 4, sin N-hidroxifalimida. No hay una significativa conversión de ciclohexilbenceno tras 6 horas. Tras 24 horas, la conversión es alta, pero la selectividad para hidroperóxido disminuye drásticamente, debido a la descomposición del hidroperóxido.

### Ejemplo 7 - Comparativo

40 [0051] Se adopta el mismo procedimiento como el descrito en el Ejemplo 3, sin acetonitrilo. La conversión de ciclohexilbenceno es < 1%.

### Ejemplo 8 - Comparativo

45 [0052] Se adopta el mismo procedimiento como el que se ha descrito en el Ejemplo 4, sin 2-pentanona. La conversión de ciclohexilbenceno tras 6 horas es < 10%.

50

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de fenol y ciclohexanona que comprende:
  - a. la síntesis de ciclohexilbenceno mediante la hidroalquilación de benceno por contacto con hidrógeno o la alquilación de benceno con ciclohexeno usando zeolitas Y;
  - b. la oxidación aeróbica selectiva de ciclohexilbenceno hasta el correspondiente hidroperóxido catalizada por N-hidroxiderivados en presencia de solventes polares; y
  - c. la escisión del hidroperóxido de ciclohexilbenceno hasta fenol y ciclohexanona mediante catalizadores ácidos homogéneos o heterogéneos;

**caracterizado por el hecho de que** la síntesis de ciclohexilbenceno tiene lugar en presencia de un sistema catalítico que comprende una zeolita Y y un ligando inorgánico, en donde la zeolita Y tiene una estructura cristalina con aberturas que consta de 12 tetraedros y el ligando inorgánico es  $\gamma$ -alúmina, y en donde dicha composición catalítica está **caracterizada por** un volumen de poros, obtenido sumando las fracciones de mesoporosidad y de macroporosidad, igual a  $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$  o más, en donde al menos el 30% de dicho volumen consta de poros con un diámetro de más de 100 nanómetros.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la composición catalítica que comprende zeolita Y y el ligando inorgánico tiene una densidad aparente de menos de  $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ .
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde la composición catalítica que comprende zeolita Y y el ligando inorgánico está en forma de partículas que tienen un diámetro de más de 1,8 mm.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la mezcla de alimentación del paso (a) es pretratada con agentes deshidratantes para reducir la cantidad de agua hasta menos de 100 ppm.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la síntesis de ciclohexilbenceno se efectúa mediante la alquilación de benceno con ciclohexeno a una temperatura que va desde 120 hasta  $180^\circ\text{C}$ .
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en donde la síntesis de ciclohexilbenceno se efectúa a una presión que va desde 25 hasta 50 bares.
7. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, en donde la síntesis de ciclohexilbenceno se efectúa a una velocidad espacial, expresada como LHSV, que va desde 0,5 hasta  $4 \text{ horas}^{-1}$ .
8. Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 5 a 7, en donde la síntesis de ciclohexilbenceno es realizada con una relación de benceno/ciclohexeno que va desde 5 hasta 30.
9. Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 4, en donde el ciclohexilbenceno es producido por contacto entre benceno e hidrógeno en relaciones molares de hidrógeno/benceno que van desde 0,1:1 hasta 10:1.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en donde el catalizador para la síntesis de ciclohexilbenceno contiene un metal soportado en un porcentaje que va desde un 0,05 hasta un 1,5% en peso.
11. Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, en donde el catalizador es pretratado con hidrógeno.
12. Procedimiento según la reivindicación 9, 10 u 11, en donde el metal es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de paladio, platino, níquel y rutenio, siendo preferido el paladio.
13. Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 9 a 12, en donde la síntesis de ciclohexilbenceno es realizada a una temperatura que va desde 120 hasta  $200^\circ\text{C}$ .
14. Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 9 a 13, en donde la síntesis de ciclohexilbenceno es realizada a una presión que va desde 10 hasta 30 bares.
15. Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 9 a 14, en donde la síntesis de ciclohexilbenceno es realizada a una velocidad espacial, expresada como WHSV, que va desde 1 hasta  $4 \text{ horas}^{-1}$ .
16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la mezcla de alimentación del paso (a) también contiene diciticlohexilbenceno que es puesto en contacto con benceno bajo condiciones de transalquilación para así producir adicional ciclohexilbenceno.

- 5
17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la oxidación de ciclohexilbenceno del paso (b) es realizada en presencia de oxígeno, un sistema catalítico que incluye un hidroxiderivado seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de una N-hidroxiimida o una N-hidroxisulfamida, y un solvente polar.
- 10
18. Procedimiento según la reivindicación 17, en donde el catalizador es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de N-hidroxiftalimida y N-hidroxisacarina.
- 15
19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la oxidación de ciclohexilbenceno es realizada a una temperatura de menos de 130°C.
- 20
20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la oxidación de ciclohexilbenceno es realizada con oxígeno, aire o mezclas de N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> que tienen una relación entre N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> que va desde 10:1 hasta 1:10, a una presión que va desde 1 hasta 20 bares.
- 25
21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la oxidación de ciclohexilbenceno es realizada en presencia de un solvente polar seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de cetonas, nitrilos, ésteres, alcoholes terciarios y carbonatos de dialquilo.
- 30
22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la oxidación de ciclohexilbenceno es realizada con una cantidad de catalizador N-hidroxiderivado que va desde un 0,1 hasta un 10% molar con respecto al ciclohexilbenceno.
- 35
23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la oxidación de ciclohexilbenceno es realizada con una relación entre el volumen de solvente polar y el volumen de ciclohexilbenceno que va desde 5:1 hasta 1:20.
- 40
24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la escisión del hidroperóxido de ciclohexilbenceno hasta fenol y ciclohexanona del paso (c) es realizada en presencia de catalizadores ácidos homogéneos o heterogéneos seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de ácidos próticos y ácidos de Lewis.
- 45
25. Procedimiento según la reivindicación 24, en donde los ácidos próticos son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido p-toluenosulfónico y Amberlyst y los ácidos de Lewis son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de cloruro férrico, cloruro de cinc y trifluoruro de boro.
26. Procedimiento según la reivindicación 24, en donde los ácidos heterogéneos son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de zeolita beta, zeolita Y, zeolita X, zeolita ZSM-5, zeolita ZSM-12 o mordenita.
27. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la escisión del hidroperóxido de ciclohexilbenceno hasta fenol y ciclohexanona es realizada a una temperatura que va desde 0 hasta 150°C.
28. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la escisión del hidroperóxido de ciclohexilbenceno hasta fenol y ciclohexanona el realizada a una presión que va desde 1 hasta 20 bares.