

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 069**

51 Int. Cl.:

C07C 2/66 (2006.01)

C07C 2/74 (2006.01)

C07C 13/28 (2006.01)

C07C 6/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2011 E 11790832 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2015 EP 2675772**

54 Título: **Procedimiento para producir ciclohexilbenceno**

30 Prioridad:

07.04.2011 EP 11161515
18.02.2011 US 201161444338 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.11.2015

73 Titular/es:

EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.
(100.0%)
5200 Bayway Drive
Baytown, TX 77520, US

72 Inventor/es:

BECKER, CHRISTOPHER, L.;
LATTNER, JAMES, R.;
SMITH, C., MORRIS y
WANG, KUN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 552 069 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

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir ciclohexilbenceno.

5 Antecedentes

10 El ciclohexilbenceno es un producto de creciente importancia en la industria química, dado que ofrece una ruta alternativa al procedimiento Hock para la producción de fenol. El procedimiento Hock es un procedimiento de tres etapas en el que el benceno es alquilado con propileno para producir cumeno, el cumeno es oxidado al correspondiente hidroperóxido y después el hidroperóxido es escindido para producir cantidades equimolares de fenol y acetona.

15 La oxidación del ciclohexilbenceno tiene potencial como ruta alternativa para la producción de fenol, dado que co-produce ciclohexanona, que tiene un mercado creciente y se usa como disolvente industrial, como activador en reacciones de oxidación y en la producción de resinas de ácido adípico y ciclohexanona. Sin embargo, esta ruta alternativa requiere el desarrollo de un procedimiento comercialmente viable para producir el ciclohexilbenceno precursor.

20 Se sabe desde hace muchos años que se puede producir ciclohexilbenceno a partir de benceno, bien directamente por alquilación con ciclohexeno o bien mediante el procedimiento de hidroalquilación o alquilación reductiva. En este último procedimiento, el benceno es calentado con hidrógeno en presencia de un catalizador, de tal modo que el benceno sufre hidrogenación parcial para producir ciclohexeno, que alquila después el material de partida inicial. Así, las patentes de EE.UU. Nos. 4.094.918 y 4.177.165 describen la hidroalquilación de hidrocarburos aromáticos sobre catalizadores que comprenden zeolitas tratadas con níquel y tierras raras y un promotor de paladio. De manera similar, las patentes de EE.UU. Nos. 4.122.125 y 4.206.082 describen el uso de compuestos de rutenio y níquel soportados en zeolitas tratadas con tierras raras como catalizadores de hidroalquilación aromática. Las zeolitas empleadas en estos procedimientos de la técnica anterior son zeolitas X e Y. Además, la patente de EE.UU. N° 5.053.571 propone el uso de rutenio y níquel soportados en zeolita beta como catalizadores de hidroalquilación aromática. Sin embargo, estas propuestas anteriores para la hidroalquilación de benceno sufrían los problemas de que la selectividad al ciclohexilbenceno era baja, particularmente a tasas de conversión de benceno económicamente viables, y se producían grandes cantidades de subproductos no deseados.

30 Más recientemente, la patente de EE.UU. N° 6.037.513 ha descrito que la selectividad del ciclohexilbenceno en la hidroalquilación de benceno puede ser mejorada poniendo en contacto el benceno e hidrógeno con un catalizador bifuncional que comprende al menos un metal de hidrogenación y un tamiz molecular de la familia MCM-22. El metal de hidrogenación se selecciona preferiblemente de paladio, rutenio, níquel, cobalto y mezclas de los mismos, y el contacto se realiza a una temperatura de aproximadamente 50 a 350°C, una presión de aproximadamente 100 a 7.000 kPa, una relación molar benceno a hidrógeno de aproximadamente 0,01 a 100 y una WHSV (velocidad espacial horaria por peso) de aproximadamente 0,01 a 100. La patente '513 describe que el ciclohexilbenceno resultante puede ser oxidado después al correspondiente hidroperóxido, y el hidroperóxido ser descompuesto al fenol deseado y ciclohexanona.

35 Sin embargo, aunque el uso de catalizadores de la familia MCM-22 ha aumentado significativamente la selectividad del producto, la fabricación de ciclohexilbenceno tanto por alquilación directa como por hidroalquilación de benceno tiende aún a estar acompañada por la co-producción de cantidades significativas de subproductos. Uno de los contaminantes más prevalentes son los policiclohexilbencenos, que comprenden típicamente hasta el 20% en peso de los productos de conversión. Así, para que el procedimiento global sea económicamente factible, es necesario convertir estos policiclohexilbencenos en monociclohexilbenceno producto útil adicional.

40 Un método posible para convertir policiclohexilbencenos en monociclohexilbenceno adicional es por transalquilación con benceno adicional, una solución que es buscada en la patente '513 efectuando la transalquilación en presencia de un catalizador que contiene el mismo tamiz molecular que el usado en el catalizador de hidroalquilación, a saber, un catalizador de la familia MCM-22, pero en ausencia de los componentes metálicos en el catalizador de hidroalquilación y en ausencia de una co-alimentación de hidrógeno. Se describen otros procedimientos de transalquilación en la patente de EE.UU. N° 6.489.529 y en las solicitudes PCT de los autores de la invención en tramitación con la presente Nos. PCT/EP2008/006072 y PCT/US2010/031029.

45 Otro procedimiento para producir ciclohexilbenceno adicional a partir de policiclohexilbencenos de subproducto se describe en la solicitud PCT de los autores de la invención en tramitación con la presente N° PCT/2011/023537 (expediente del abogado 2010EM093), y comprende la desalquilación de los policiclohexilbencenos en presencia de un catalizador ácido, tal como al menos un aluminosilicato, aluminofosfato o silicoaluminofosfato.

55 Los métodos anteriores para convertir policiclohexilbencenos en monociclohexilbenceno producto útil adicional requieren la separación inicial de los policiclohexilbencenos del resto del efluente del procedimiento de alquilación o

hidroalquilación. Esto se efectúa generalmente por un procedimiento de fraccionamiento multietapas, en el que el benceno sin reaccionar y el ciclohexilbenceno producto son retirados del efluente del proceso en etapas de fraccionamiento secuenciales que dejan una fracción C_{12+} que contiene los policiclohexilbencenos. Opcionalmente, la fracción C_{12+} es fraccionada adicionalmente para purgar una corriente de pesados de los policiclohexilbencenos. Actualmente, a fin de conseguir una separación satisfactoria, cada etapa de fraccionamiento debe funcionar a vacío y a una temperatura relativamente alta. No sólo es cara tal operación, sino que, en una configuración comercial, es probable que la operación a vacío dé como resultado un ingreso de aire y por tanto la formación de hidrocarburos oxigenados. No sólo conduce esto a la pérdida de producto valioso, sino que también los hidrocarburos oxigenados pueden desactivar el catalizador empleado en la transalquilación o desalquilación corriente abajo de los policiclohexilbencenos.

Según la invención, se ha encontrado ahora que la separación de ciclohexilbenceno de policiclohexilbencenos en el efluente de la reacción de benceno con ciclohexeno puede ser facilitada por la inyección de uno o más hidrocarburos C_1 a C_{11} o hidrógeno, o hidrocarburos C_4 a C_6 , tal como en fase de vapor, en el dispositivo de separación (unidad de fraccionamiento). Esta etapa permite que la unidad de fraccionamiento funcione a o cerca de la presión atmosférica, y a una temperatura de colas moderada, típicamente de 190°C a 300°C , especialmente de 190°C a 241°C .

Compendio

En un aspecto, la invención radica en un procedimiento para producir ciclohexilbenceno, procedimiento que comprende:

(a) hacer reaccionar benceno con ciclohexeno en condiciones eficaces para producir ciclohexilbenceno y al menos un policiclohexilbenceno;

(b) suministrar una alimentación que comprende al menos una parte del ciclohexilbenceno y al menos una parte del al menos un policiclohexilbenceno a un dispositivo de fraccionamiento para separar la alimentación en al menos una primera fracción rica en ciclohexilbenceno y una segunda fracción rica en el al menos un policiclohexilbenceno; y

(c) suministrar por separado al menos un hidrocarburo C_4 a C_6 al dispositivo de fraccionamiento en una ubicación por debajo de donde es suministrada la alimentación en (b) al dispositivo de fraccionamiento.

Convenientemente, al menos un hidrocarburo C_4 a C_6 es benceno.

Convenientemente, al menos una parte del hidrocarburo C_4 a C_6 es un vapor.

Convenientemente, el al menos un hidrocarburo C_4 a C_6 es suministrado al dispositivo de fraccionamiento en (c) a una temperatura de 190°C a 241°C .

Convenientemente, la relación del peso del al menos un hidrocarburo C_4 a C_6 suministrado al dispositivo de fraccionamiento en (c) al peso de la alimentación suministrada al dispositivo de fraccionamiento en (b) es de 0,05:1 a 2:1, tal como de 0,1:1 a 1:1, por ejemplo 0,5:1.

Convenientemente, el dispositivo de fraccionamiento comprende una columna de fraccionamiento y el al menos un hidrocarburo C_4 a C_6 es suministrado en o adyacente a la base de la columna de fraccionamiento.

En una realización, el al menos un hidrocarburo C_4 a C_6 comprende benceno. Convenientemente, al menos parte del vapor de benceno suministrado al dispositivo de fraccionamiento en (c) es obtenido a partir de benceno sin reaccionar presente en el producto de reacción producido en (a).

En una realización, el ciclohexeno empleado en (a) es producido por hidrogenación de benceno in situ en la zona de reacción. Convenientemente, la hidrogenación del benceno y la reacción (a) se realizan en presencia de un catalizador que comprende una zeolita que contiene metal de la familia MCM-22.

En un aspecto adicional, la invención radica en un procedimiento para producir ciclohexilbenceno, procedimiento que comprende:

(a) hidroalquilar benceno con hidrógeno en una primera zona de reacción bajo condiciones eficaces para producir benceno sin reaccionar, ciclohexilbenceno, y al menos un policiclohexilbenceno;

(b) suministrar por separado (i) una alimentación que comprende al menos una parte del benceno sin reaccionar, el ciclohexilbenceno y al menos una parte del al menos un policiclohexilbenceno; y (ii) al menos un hidrocarburo C_4 a C_6 a un dispositivo de fraccionamiento para separar la alimentación en al menos una primera fracción rica en ciclohexilbenceno y una segunda fracción rica en el al menos un policiclohexilbenceno, en donde el al menos un hidrocarburo C_4 a C_6 es provisto al dispositivo de fraccionamiento en una ubicación por debajo de donde la alimentación es suministrada al dispositivo de fraccionamiento; y

(c) transalquilar al menos una parte del al menos un policiclohexilbenceno de la segunda fracción en presencia de benceno para producir un producto que comprende ciclohexilbenceno adicional.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo de un procedimiento convencional para tratar el producto de una reacción de hidroalquilación de benceno.

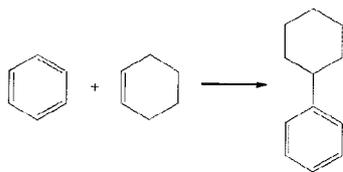
5 La Figura 2 es un diagrama de flujo de un procedimiento según un primer ejemplo de la invención para tratar el producto de una reacción de hidroalquilación de benceno.

Descripción detallada de las realizaciones

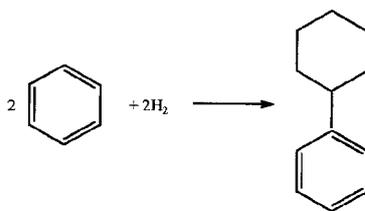
10 Se describe en la presente memoria un procedimiento para producir ciclohexilbenceno haciendo reaccionar benceno con ciclohexeno para producir ciclohexilbenceno y al menos un policiclohexilbenceno. El ciclohexilbenceno y al menos un policiclohexilbenceno son alimentados después a un dispositivo de fraccionamiento junto con al menos un hidrocarburo C₄ a C₆, preferiblemente en fase de vapor, para facilitar la separación de la alimentación en al menos una primera fracción rica en ciclohexilbenceno y una segunda fracción rica en al menos un policiclohexilbenceno. Como se discutirá en más detalle más adelante, el ciclohexilbenceno es recuperado de la primera fracción y convertido después generalmente en fenol y ciclohexanona, mientras que el al menos un policiclohexilbenceno en la segunda fracción es desalquilado o bien transalquilado con benceno para generar ciclohexilbenceno adicional.

15 Producción del ciclohexilbenceno

En la etapa inicial del presente procedimiento, el ciclohexilbenceno es producido poniendo en contacto benceno con ciclohexeno en presencia de un catalizador que tiene una función de alquilación y en condiciones que promueven la siguiente reacción:



20 El ciclohexeno puede ser suministrado a la zona de reacción como una alimentación independiente del benceno, pero normalmente es producido in situ por hidrogenación selectiva del benceno en presencia de un componente de hidrogenación provisto en el catalizador que tiene la función de alquilación. El catalizador bifuncional por lo tanto es denominado en la presente memoria catalizador de hidroalquilación, y globalmente la reacción de hidroalquilación tiene lugar como sigue para producir ciclohexilbenceno (CHB):



25 Se puede usar en la hidroalquilación cualquier alimentación de benceno disponible en el mercado, pero preferiblemente el benceno tiene un nivel de pureza de al menos 99% en peso. De manera similar, aunque la fuente de hidrógeno no es crítica, es deseable generalmente que el hidrógeno sea al menos 99% puro.

30 Convenientemente, la alimentación total a la hidroalquilación contiene menos que 1.000 ppm, tal como menos que 500 ppm, por ejemplo menos que 100 ppm, de agua. Además, la alimentación total contiene típicamente menos que 100 ppm, tal como 30 ppm, por ejemplo menos que 3 ppm, de azufre y menos que 10 ppm, tal como menos que 1 ppm, por ejemplo menos que 0,1 ppm, de nitrógeno.

35 El hidrógeno puede ser suministrado a la hidroalquilación a lo largo de un amplio intervalo de valores, pero típicamente se dispone de tal modo que la relación molar de hidrógeno a benceno en la alimentación de hidroalquilación está entre 0,15:1 y 15:1, tal como entre 0,4:1 y 4:1, por ejemplo entre 0,4 y 0,9:1.

40 Además del benceno y el hidrógeno, se puede suministrar un diluyente, que es sustancialmente inerte bajo las condiciones de hidroalquilación, a la reacción de hidroalquilación. Típicamente el diluyente es un hidrocarburo, en el que el producto cicloalquil aromático deseado, en este caso ciclohexilbenceno, es soluble, tal como un hidrocarburo parafínico de cadena lineal, un hidrocarburo parafínico de cadena ramificada, y/o un hidrocarburo parafínico cíclico. Son ejemplos de diluyentes adecuados el decano y el ciclohexano. El ciclohexano es un diluyente particularmente atractivo, dado que es un subproducto no deseado de la reacción de hidroalquilación.

Aunque la cantidad de diluyente no está definida estrechamente, generalmente el diluyente se añade en una cantidad tal que la relación de pesos del diluyente al compuesto aromático es al menos 1:100; por ejemplo al menos 1:10, pero no más que 10:1, típicamente no más que 4:1.

5 La reacción de hidroalquilación se puede realizar en un amplio intervalo de configuraciones de reactor, que incluyen lecho fijo, reactores de suspensión y/o torres de destilación catalítica. Además, la reacción de hidroalquilación se puede realizar en una única zona de reacción o en una pluralidad de zonas de reacción, en las que al menos el hidrógeno es introducido en la reacción en etapas. Las temperaturas de reacción adecuadas están entre 100°C y 400°C, tal como entre 125°C y 250°C, mientras que las presiones de reacción adecuadas están entre 100 y 7.000 kPa, tal como entre 500 y 5.000 kPa.

10 El catalizador empleado en la reacción de alquilación es un catalizador bifuncional que comprende un tamiz molecular de la familia MCM-22 y un metal de hidrogenación. El término "material de la familia MCM-22" (o "tamiz molecular de la familia MCM-22"), como se emplea en la presente memoria, incluye uno o más de:

15 • tamices moleculares hechos a partir de una celda unitaria como bloque constructor cristalino de primer grado común, celda unitaria que tiene la topología de armazón MWW. (Una celda unitaria es una disposición espacial de átomos que si se dispone como baldosas en el espacio tridimensional describe la estructura del cristal. Tales estructuras de los cristales se discuten en el "Atlas of Zeolite Framework Types", Quinta Edición, 2001);

• tamices moleculares hechos a partir de un bloque constructor de segundo grado común, que es un enlosado bidimensional de tales celdas unitarias que tienen la topología de armazón MWW, formando una monocapa de una celda unitaria de grosor, preferiblemente una celda unitaria c de grosor;

20 • tamices moleculares hechos a partir de bloques constructores de segundo grado comunes, que son capas de una o más que una celda unitaria de grosor, en donde la capa de más que una celda unitaria de grosor se prepara a partir de apilamiento, empaquetado o unión de al menos dos monocapas de una celda unitaria de grosor. El apilamiento de tales bloques constructores de segundo grado puede ser de un modo regular, un modo irregular, un modo aleatorio o cualquier combinación de los mismos; y

25 • tamices moleculares hechos por cualquier combinación bidimensional o tridimensional regular o aleatoria de celdas unitarias que tienen la topología de armazón MWW:

30 Los tamices moleculares de la familia MCM-22 tienen generalmente un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de espaciado d a $12,4 \pm 0,25$, $6,9 \pm 0,15$, $3,57 \pm 0,07$ y $3,42 \pm 0,07$ Angstroms. Los datos de difracción de rayos X usados para caracterizar el material (b) se obtienen por técnicas estándar usando el doblete K-alfa del cobre como radiación incidente y un difractómetro equipado con un contador de escintilación y un ordenador asociado como sistema de recogida. Los tamices moleculares de la familia MCM-22 incluyen MCM-22 (descrito en la patente de EE.UU. N° 4.954.325), PSH-3 (descrito en la patente de EE.UU. N° 4.439.409), SSZ-25 (descrito en la patente de EE.UU. N° 4.826.667), ERB-1 (descrito en la patente europea N° 0293032), ITQ-1 (descrito en la patente de EE.UU. N° 6.077.498), ITQ-2 (descrito en la publicación de patente internacional N° WO97/17290). MCM-36 (descrito en la patente de EE.UU. N° 5.250.277), MCM-49 (descrito en la patente de EE.UU. N° 5.236.575), MCM-56 (descrito en la patente de EE.UU. N° 5.362.697), UZM-8 (descrito en la patente de EE.UU. N° 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.

40 Se puede emplear en el catalizador de hidroalquilación cualquier metal de hidrogenación conocido, aunque los metales adecuados incluyen paladio, rutenio, níquel, cinc, estaño y cobalto, siendo el paladio particularmente ventajoso. De manera general, la cantidad de metal de hidrogenación presente en el catalizador está entre 0,05 y 10% en peso, tal como entre 0,1 y 5% en peso, del catalizador. En una realización, donde el tamiz molecular de la familia MCM-22 es un aluminosilicato, la cantidad de metal de hidrogenación presente es tal que la relación molar del aluminio en el tamiz molecular al metal de hidrogenación es de 1,5 a 1.500, por ejemplo de 75 a 750, tal como de 45 100 a 300.

El metal de hidrogenación puede estar soportado directamente en el tamiz molecular de la familia MCM-22, por ejemplo, por impregnación o intercambio iónico. Sin embargo, en una realización más preferida, al menos 50% en peso, por ejemplo al menos 75% en peso, y generalmente sustancialmente todo el metal de hidrogenación está soportado en un óxido inorgánico independiente de, pero compuesto con, el tamiz molecular. En particular, se ha encontrado que soportando el metal de hidrogenación en el óxido inorgánico, la actividad del catalizador y su selectividad hacia el ciclohexilbenceno y dicitlohexilbenceno son aumentadas en comparación con un catalizador equivalente en el que el metal de hidrogenación está soportado en el tamiz molecular.

El óxido inorgánico empleado en tal catalizador de hidroalquilación compuesto no está definido estrechamente, a condición de que sea estable e inerte bajo las condiciones de la reacción de hidroalquilación. Los óxidos inorgánicos adecuados incluyen óxidos de los Grupos 2, 4, 13 y 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, tales como alúmina, 55 titania y/o circonia. Como se emplea en la presente memoria, el esquema de numeración para los Grupos de la Tabla Periódica es como se describe en Chemical and Engineering News, 63(5), 27 (1985).

En una realización, el metal de hidrogenación se deposita en el óxido inorgánico, convenientemente por impregnación, antes de que el óxido inorgánico que contiene metal sea compuesto con el tamiz molecular. Por regla general, el catalizador compuesto se produce por co-granulación, en la que una mezcla del tamiz molecular y el óxido inorgánico que contiene metal es conformada en gránulos a alta presión (generalmente 350 a 350.000 kPa), o por co-extrusión, en la que una suspensión del tamiz molecular y el óxido inorgánico que contiene metal, opcionalmente junto con un aglutinante independiente, es forzado a través de una boquilla. Si fuera necesario, se puede depositar posteriormente metal de hidrogenación adicional sobre el catalizador compuesto resultante.

Los materiales aglutinantes adecuados incluyen sustancias sintéticas o existentes en la naturaleza, así como materiales inorgánicos, tales como arcilla, sílice y/o óxidos metálicos. Estos últimos pueden ser existentes en la naturaleza o bien estar en la forma de precipitados gelatinosos o geles que incluyen 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 caolín, familias que incluyen las sub-bentonitas y los caolines conocidos comúnmente como arcillas Dixie, McNamee, Georgia y Florida u otras en los que el principal constituyente mineral es halloisita, caolinita, dickita, nacrita o anauxita. Tales arcillas se pueden usar en estado bruto como se extrajeron originariamente de la mina o someter inicialmente a calcinación, tratamiento ácido o modificación química. Los aglutinantes de óxidos metálicos adecuados incluyen sílice, alúmina, circonia, titanía, sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-circonia, sílice-toria, sílice-berilia, sílice-titanía, así como composiciones ternarias tales como sílice-alúmina-toria, sílice-alúmina-circonia, sílice-alúmina-magnesia y sílice-magnesia-circonia.

Tratamiento del ciclohexilbenceno producto

Aunque la reacción de hidroalquilación usando un catalizador de zeolita de la familia MCM-22 es altamente selectiva hacia el ciclohexilbenceno, el efluente líquido de la reacción de hidroalquilación contendrá inevitablemente cantidades significativas de benceno sin reaccionar y ciertos subproductos además del ciclohexilbenceno deseado. Uno de los subproductos principales es el policiclohexilbenceno (di- y/o triciclohexilbenceno), que comprende típicamente hasta 20% en peso de los productos de conversión. En diversas realizaciones, el efluente de la reacción de hidroalquilación contiene al menos 1% en peso o al menos 5% en peso, o al menos 10% en peso del policiclohexilbenceno, en base al peso total del efluente. Es deseable típicamente convertir estos policiclohexilbencenos en ciclohexilbenceno producto útil adicional. Esto se puede conseguir por transalquilación o desalquilación, pero inicialmente es deseable separar los policiclohexilbencenos del producto deseado.

En el presente procedimiento, la separación de los policiclohexilbencenos se consigue suministrando al menos una parte de una alimentación que comprende ciclohexilbenceno, uno o más policiclohexilbencenos y, opcionalmente, bencenos sin reaccionar (p.ej., de la reacción de hidroalquilación) a un dispositivo de fraccionamiento, normalmente una columna de fraccionamiento, para separar la alimentación en al menos una primera fracción rica en ciclohexilbenceno y una segunda fracción rica en los uno o más policiclohexilbencenos. Cuando se describe que una fracción es "rica en" en una especie especificada, se quiere decir que el % en peso de la especie especificada en esa fracción está enriquecida en relación a la corriente de alimentación (es decir, la entrada).

En una realización, para permitir que la separación sea efectuada a o cerca de la presión atmosférica (100 kPa a 300 kPa) y a temperaturas relativamente bajas, se suministra al menos un hidrocarburo C_4 a C_6 por separado al dispositivo de fraccionamiento. En diversas realizaciones, el al menos un hidrocarburo C_4 a C_6 es benceno. En diversas realizaciones, al menos una parte del hidrocarburo C_4 a C_6 es suministrada en fase de vapor. Convenientemente, al menos un hidrocarburo C_4 a C_6 es suministrado al dispositivo de fraccionamiento en (c) a una temperatura de 190°C a 300°C. Más particularmente, donde se usa vapor para calentar y vaporizar el agente de depuración, la temperatura del vapor del al menos un hidrocarburo C_4 a C_6 suministrado al dispositivo de fraccionamiento en (c) está entre 190°C y 241°C.

En otra realización, al menos una parte del hidrocarburo C_4 a C_6 es suministrado en fase líquida al dispositivo de fraccionamiento y calentado in situ hasta la fase de vapor o vapor parcial. De manera general, la relación del peso del vapor del al menos un hidrocarburo C_4 a C_6 suministrado al dispositivo de fraccionamiento al peso de la alimentación suministrada al dispositivo de fraccionamiento es de 0,05:1 a 2:1, tal como de 0,1:1 a 1:1, por ejemplo aproximadamente 0,5:1.

Al menos un hidrocarburo C_4 a C_6 es suministrado en una ubicación por debajo de donde la alimentación que comprende ciclohexilbenceno, uno o más policiclohexilbencenos y, opcionalmente, benceno sin reaccionar es suministrada al dispositivo de fraccionamiento. En una realización, al menos un hidrocarburo C_4 a C_6 es suministrado a la mitad del fondo del dispositivo de fraccionamiento. En una realización al menos uno hidrocarburo C_4 a C_6 es suministrado en o adyacente a la base de la columna de fraccionamiento. Aunque se puede usar cualquier vapor de hidrocarburo C_4 a C_6 , el vapor de benceno es particularmente útil, dado que, por ejemplo, el efluente de la reacción de hidroalquilación contiene cantidades significativas (típicamente hasta 60% en peso) de benceno sin reaccionar.

En una realización del presente procedimiento, después de la separación del efluente de la reacción de hidroalquilación, los policiclohexilbencenos son mezclados con benceno y transalquilados para producir monociclohexilbenceno adicional. La transalquilación se efectúa típicamente en un reactor de transalquilación, independiente del reactor de hidroalquilación, sobre un catalizador de transalquilación adecuado, tal como un tamiz

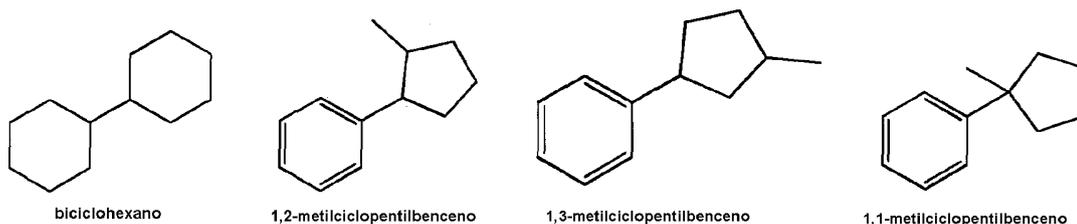
molecular de la familia MCM-22, zeolita beta, MCM-68 (véase la patente de EE.UU. N° 6.049.018), zeolita Y y mordenita. La reacción de transalquilación se realiza típicamente bajo al menos condiciones de fase líquida parcial, que incluyen adecuadamente una temperatura de aproximadamente 100°C a 300°C, una presión de 800 kPa a 3.500 kPa, una velocidad espacial horaria en peso de 1 h⁻¹ a 10 h⁻¹ en la alimentación total, y una relación de pesos de benceno/diciclohexilbenceno de 1:1 a 5:1.

En otra realización del presente procedimiento, la conversión de los policiclohexilbencenos a monociclohexilbenceno adicional se efectúa por desalquilación. La desalquilación o craqueo es efectuada típicamente también en un reactor independiente del reactor de hidroalquilación, tal como una unidad de destilación reactiva, a una temperatura de 150°C a 500°C y una presión de 200 kPa a 3.550 kPa (15 psig a 500 psig) sobre un catalizador ácido tal como un aluminosilicato, un aluminofosfato, un silicoaluminofosfato, sílice-alúmina amorfa, una arcilla ácida, un óxido de metal mixto, tal como WO_x/ZrO₂, ácido fosfórico, circonia sulfatada y mezclas de los mismos. De manera general, el catalizador ácido incluye al menos un aluminosilicato, aluminofosfato o silicoaluminofosfato. La desalquilación se puede realizar en ausencia de benceno añadido, aunque puede ser deseable añadir benceno a la reacción de desalquilación para reducir la formación de coque. En este caso, la relación de pesos de benceno a compuestos aromáticos polialquilados en la alimentación a la reacción de desalquilación es típicamente de 0 a 0,9, tal como de 0,01 a 0,5. De manera similar, aunque la reacción de desalquilación se puede realizar en ausencia de hidrógeno añadido, se introduce generalmente hidrógeno en el reactor de desalquilación para ayudar a la reducción del coque. Las velocidades de adición de hidrógeno adecuadas son tales que la relación molar de hidrógeno a compuesto aromático polialquilado en la alimentación total al reactor de desalquilación es de 0,01 a 10. Se describen en más detalle diversos procedimientos de desalquilación en la solicitud en tramitación con la presente N° PCT/2010/031029.

Otro subproducto significativo de la reacción de hidroalquilación es el ciclohexano. Aunque una corriente rica en C₆ que comprende ciclohexano y benceno sin reaccionar puede ser retirada fácilmente del efluente de la reacción de hidroalquilación por destilación, debido a la similitud en los puntos de ebullición del benceno y el ciclohexano, la corriente rica en C₆ es difícil de separar adicionalmente por destilación simple. Sin embargo, algo o todo de la corriente rica en C₆ puede ser reciclada al reactor de hidroalquilación para proporcionar no sólo parte de la alimentación de benceno sino también parte de los diluyentes mencionados anteriormente.

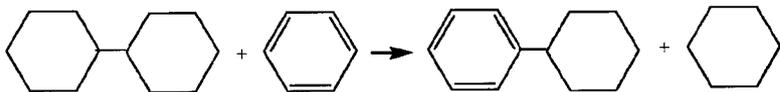
En algunos casos, puede ser deseable suministrar algo de la corriente rica en C₆ a una zona de reacción de deshidrogenación, donde la corriente rica en C₆ es puesta en contacto con un catalizador de deshidrogenación bajo condiciones de deshidrogenación suficientes para convertir al menos parte del ciclohexano en la porción de la corriente rica en C₆ en benceno, que de nuevo puede ser reciclado a la reacción de hidroalquilación. El catalizador de deshidrogenación comprende generalmente (a) un soporte; (b) un componente de hidrogenación-deshidrogenación; y (c) un promotor inorgánico. Convenientemente, el soporte (a) se selecciona del grupo que consiste en sílice, un silicato, un aluminosilicato, circonia y nanotubos de carbono, y comprende preferiblemente sílice. Los componentes (b) de hidrogenación-deshidrogenación adecuados comprenden al menos un metal seleccionado de los Grupos 6 a 10 de la Tabla Periódica de los Elementos, tal como platino, paladio y compuestos y mezclas de los mismos. Por regla general, el componente de hidrogenación-deshidrogenación está presente en una cantidad entre 0,1 y 10% en peso del catalizador. Un promotor (c) inorgánico adecuado comprende al menos un metal o compuesto del mismo seleccionado del Grupo 1 de la Tabla Periódica de los Elementos, tal como un compuesto de potasio. Por regla general, el promotor está presente en una cantidad entre 0,1 y 5% en peso del catalizador. Las condiciones de deshidrogenación adecuadas incluyen una temperatura de 250°C a 500°C, una presión de 100 kPa a 3.550 kPa (de la presión atmosférica a 500 psig), una velocidad espacial horaria en peso de 0,2 h⁻¹ a 50 h⁻¹, y una relación molar de alimentación de hidrógeno a hidrocarburo de 0 a 20.

Otras impurezas desventajosas de la reacción de hidroalquilación son el biciclohexano (BCH) e isómeros de metilciclopentilbenceno (MCPB) que, debido a la similitud en sus puntos de ebullición, son difíciles de separar del ciclohexilbenceno deseado por destilación. Además, aunque el 1,2-metilciclopentilbenceno (2-MCPB) y el 1,3-metilciclopentilbenceno (3-MCPB) son convertidos fácilmente en las etapas de oxidación/escisión posteriores en el fenol y metilciclopentanonas, que son productos valiosos, el 1,1-metilciclopentilbenceno (1-MCPB) es sustancialmente inerte a la oxidación y por tanto, si no es retirado, se acumulará en la corriente C₁₂. De manera similar, el biciclohexano (BCH) puede conducir a problemas de separación corriente abajo.



Por tanto, al menos parte del producto de la reacción de hidroalquilación puede ser tratado con un catalizador bajo condiciones para retirar al menos 1,1-metilciclopentilbenceno y/o biciclohexano del producto. El catalizador es

- 5 generalmente un catalizador ácido, tal como una zeolita de aluminosilicato, y especialmente faujasita, y el tratamiento se realiza a una temperatura de 100°C a 350°C, tal como 130°C a 250°C, durante un tiempo de 0,1 a 3 horas, tal como 0,1 a 1 hora. Se cree que el tratamiento catalítico isomeriza el 1,1-metilciclopentilbenceno al más fácilmente oxidable 1,2-metilciclopentilbenceno (2-MCPB), y 1,3-metilciclopentilbenceno (3-MCPB). Se cree que el biciclohexano reacciona con benceno presente en el producto de reacción de hidroalquilación para producir ciclohexano y más del ciclohexilbenceno deseado según la siguiente reacción:



El tratamiento catalítico se puede realizar sobre el producto directo de la reacción de hidroalquilación o después de la destilación del producto de la reacción de hidroalquilación para separar el C₆ y/o la fracción de pesados.

- 10 La corriente rica en ciclohexilbenceno separada del producto de la reacción de hidroalquilación es alimentada a la reacción de oxidación descrita en más detalle a continuación.

Oxidación del ciclohexilbenceno

- 15 A fin de convertir el ciclohexilbenceno en fenol y ciclohexanona, el ciclohexilbenceno es inicialmente oxidado al correspondiente hidroperóxido. Esto se lleva a cabo poniendo en contacto el ciclohexilbenceno con un gas que contiene oxígeno, tal como aire y diversos derivados del aire.

- La oxidación se puede realizar en ausencia o presencia de un catalizador. Los catalizadores de oxidación adecuados incluyen imidas cíclicas sustituidas en N con hidroxilo, descritas en la patente de EE.UU. N° 6.720.462. Por ejemplo, se puede usar N-hidroxifitalimida (NHPI), 4-amino-N-hidroxifitalimida, 3-amino-N-hidroxifitalimida, tetrabromo-N-hidroxifitalimida, tetracloro-N-hidroxifitalimida, N-hidroxihetimida, N-hidroxihimimida, N-hidroxitrimelitimida, N-hidroxibenceno-1,2,4-tricarboximida, N,N'-dihidroxi(diiimida piromelítica), N,N'-dihidroxi(benzofenona-diiimida 3,3',4,4'-tetracarboxilica), N-hidroximaleimida, piridina-2,3-dicarboximida, N-hidroxisuccinimida, 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 de sodio de N-hidroxi-naftalimida o N-hidroxi-o-benzenodisulfonimida. Preferiblemente, el catalizador es N-hidroxifitalimida. Otro catalizador adecuado es el ácido N,N',N"-tihidroxiisocianúrico.
- 20
- 25

- Estos catalizadores de oxidación se pueden usar solos o bien conjuntamente con un iniciador de radicales libres, y además se pueden usar como catalizadores homogéneos, en fase líquida, o pueden estar soportados en un soporte sólido para proporcionar un catalizador heterogéneo. Por regla general, la imida cíclica sustituida en N con hidroxilo o el ácido N,N',N"-tihidroxiisocianúrico se emplean en una cantidad entre 0,0001% en peso y 15% en peso, tal como entre 0,001% en peso y 5% en peso, del ciclohexilbenceno.
- 30

Las condiciones adecuadas para la oxidación incluyen una temperatura entre 70°C y 200°C, tal como 90°C a 130°C, y una presión de 50 kPa a 10.000 kPa. Se puede añadir un agente amortiguador básico para que reaccione con los subproductos ácidos que se puedan formar durante la oxidación. Además, se puede introducir una fase acuosa. La reacción puede tener lugar en un modo de flujo discontinuo o continuo.

- 35 El reactor usado para la reacción de oxidación puede ser cualquier tipo de reactor que permita la introducción de oxígeno en ciclohexilbenceno, y pueda proporcionar eficazmente además un contacto del oxígeno y el ciclohexilbenceno para efectuar la reacción de oxidación. Por ejemplo, el reactor de oxidación puede comprender un recipiente simple, abierto en gran medida, con una entrada distribuidora para la corriente que contiene oxígeno. En diversas realizaciones, el reactor de oxidación puede tener medios para extraer y bombear una parte de su contenido a través de un dispositivo de enfriamiento adecuado y devolver la parte enfriada al reactor, manejando de este modo la exotermicidad de la reacción de oxidación. Alternativamente, se pueden hacer funcionar bobinas de enfriamiento que proporcionen un enfriamiento indirecto, por ejemplo mediante agua de enfriamiento, dentro del reactor de oxidación para retirar el calor generado. En otras realizaciones, el reactor de oxidación puede comprender una pluralidad de reactores en serie, realizando cada uno una parte de la reacción de oxidación, funcionando opcionalmente en condiciones diferentes seleccionadas para potenciar la reacción de oxidación en el intervalo de conversión pertinente de ciclohexilbenceno u oxígeno, o ambos, en cada uno. El reactor de oxidación puede funcionar en una modo de flujo discontinuo, semicontinuo o continuo.
- 40
- 45

- Por regla general, el producto de la reacción de oxidación del ciclohexilbenceno contiene al menos 5% en peso, tal como al menos 10% en peso, por ejemplo al menos 15% en peso, o al menos 20% en peso de ciclohexil-1-fenil-1-hidroperóxido en base al peso total del efluente de la reacción de oxidación. De manera general, el efluente de la reacción de oxidación no contiene más que 80% en peso, o no más que 60% en peso, o no más que 40% en peso, o no más que 30% en peso, o no más que 25% en peso de ciclohexil-1-fenil-1-hidroperóxido en base al peso total del efluente de la reacción de oxidación. El efluente de la reacción de oxidación puede comprender además catalizador de imida y ciclohexilbenceno sin reaccionar. Por ejemplo, el efluente de la reacción de oxidación puede incluir
- 50

ciclohexilbenceno sin reaccionar en una cantidad de al menos 50% en peso, o al menos 60% en peso, o al menos 65% en peso, o al menos 70% en peso, o al menos 80% en peso, o al menos 90% en peso, en base al peso total del efluente de la reacción de oxidación.

5 Al menos una parte del efluente de la reacción de oxidación puede ser sometida a una reacción de escisión, con o sin sufrir alguna separación o tratamiento previo. Por ejemplo, todo o una fracción del efluente de la reacción de oxidación puede ser sometido a destilación a alto vacío para generar un producto enriquecido en ciclohexilbenceno sin reaccionar y dejar un residuo que está concentrado en el ciclohexil-1-fenil-1-hidroperóxido deseado y que es sometido a una reacción de escisión. Adicional o alternativamente, todo o una fracción del efluente de la oxidación, o
10 todo o una fracción del residuo de la destilación a vacío puede ser enfriado para causar la cristalización del catalizador de oxidación de imida sin reaccionar, que puede ser separado después por filtración o bien por raspado de la superficie de un intercambiador de calor usado para efectuar la cristalización. Al menos una parte de la composición de oxidación resultante reducida o exenta del catalizador de oxidación de imida puede ser sometida a una reacción de escisión.

15 Como otro ejemplo, todo o una fracción del efluente de la oxidación puede ser sometido a un lavado con agua y pasar después a través de un adsorbente, tal como un tamiz molecular 3A, para separar el agua y otros compuestos adsorbibles, y proporcionar una composición de oxidación con un contenido de agua o imida reducido que puede ser sometida a la reacción de escisión. De manera similar, todo o una fracción del efluente de la oxidación puede sufrir una adsorción de naturaleza química o física, tal como el paso sobre un lecho de carbonato de sodio para retirar el catalizador de oxidación de imida (p.ej., NHPI) u otros componentes adsorbibles, y proporcionar una composición de
20 oxidación reducida en el contenido de catalizador de oxidación u otro componente adsorbible que puede ser sometida a una reacción de escisión. Otra posible separación implica poner en contacto todo o una fracción del efluente de la oxidación con un líquido que contiene una base, tal como una disolución acuosa de un carbonato o hidrogenocarbonato de un metal alcalino, para formar una fase acuosa que comprende una sal del catalizador de oxidación de imida, y una fase orgánica reducida en el catalizador de oxidación de imida. Se describe un ejemplo de separación por tratamiento con material básico en la solicitud de patente internacional N° WO 2009/025939.
25

Escisión del hidroperóxido

La etapa reactiva final en la conversión del ciclohexilbenceno en fenol y ciclohexanona implica la escisión catalizada por ácido del ciclohexil-1-fenil-1-hidroperóxido producido en la oxidación.

30 De manera general, el catalizador ácido usado en la reacción de escisión es al menos parcialmente soluble en la mezcla de reacción de escisión, es estable a una temperatura de al menos 185°C y tiene una volatilidad más baja (punto de ebullición normal más alto) que el ciclohexilbenceno. Por regla general, el catalizador ácido es también al menos parcialmente soluble en el producto de la reacción de escisión. Los catalizadores ácidos adecuados incluyen ácidos de Brønsted y ácidos de Lewis, tales como, pero no limitados a, ácidos sulfónicos, ácido perclórico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido p-toluensulfónico, cloruro de aluminio, ácido sulfúrico fumante, trióxido de azufre,
35 cloruro férrico, trifluoruro de boro, dióxido de azufre y trióxido de azufre. El ácido sulfúrico es un catalizador ácido preferido.

40 En diversas realizaciones, la mezcla de reacción de escisión contiene al menos 50 partes por millón en peso (ppmp) y no más que 5.000 ppmp del catalizador ácido, o al menos 100 ppmp hasta y no más que hasta más que 3.000 ppmp, o al menos 150 ppmp hasta y hasta no más que 2.000 ppmp del catalizador ácido, o al menos 300 ppmp y no más que 1.500 ppmp del catalizador ácido, en base al peso total de la mezcla de reacción de escisión.

45 En una realización, la mezcla de reacción de escisión contiene un disolvente polar, tal como un alcohol que contiene menos que 6 carbonos, tal como metanol, etanol, isopropanol y/o etilenglicol; un nitrilo, tal como acetonitrilo y/o propionitrilo; nitrometano; y una cetona que contiene 6 carbonos o menos, tal como acetona, metiletilcetona, 2- o 3-pentanona, ciclohexanona y metilciclopentanona. El disolvente polar preferido es acetona. De manera general, el disolvente polar se añade a la mezcla de reacción de escisión de tal modo que la relación de pesos del disolvente polar al hidroperóxido de ciclohexilbenceno en la mezcla está en el intervalo de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 100:1, tal como aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:20 a aproximadamente 10:1, y la mezcla comprende aproximadamente 10 a aproximadamente 40% en peso del hidroperóxido de ciclohexilbenceno. Se ha encontrado que la adición del disolvente polar no sólo aumenta el grado de conversión del hidroperóxido de ciclohexilbenceno en la reacción de escisión, sino que también aumenta la selectividad de la conversión a fenol y ciclohexanona. Aunque el mecanismo no está entendido totalmente, se cree que el disolvente polar reduce la conversión inducida por radicales libres del hidroperóxido de ciclohexilbenceno en productos no deseados tales como hexanofenona y fenilciclohexanol.
50

55 En diversas realizaciones, la mezcla de reacción de escisión incluye ciclohexilbenceno en una cantidad de al menos 50% en peso, o al menos 60% en peso, o al menos 65% en peso, o al menos 70% en peso, o al menos 80% en peso, o al menos 90% en peso, en base al peso total de la mezcla de reacción de escisión.

Las condiciones de escisión adecuadas incluyen una temperatura de al menos 20°C y no mayor que 200°C, o al menos 40°C y no mayor que 120°C, y una presión de al menos 7 kPa manométricos, y no mayor que 2.500 kPa

manométricos (al menos 1 psig, y no mayor que 370 psig), o al menos 100 kPa manométricos, y no mayor que 1.000 kPa manométricos (al menos 14,5 psig, y no mayor que 145 psig) de tal modo que la mezcla de reacción de escisión está completamente o predominantemente en fase líquida durante la reacción de escisión.

5 El reactor usado para efectuar la reacción de escisión puede ser cualquier tipo de reactor conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, el reactor de escisión puede ser un recipiente simple, abierto en gran medida, que funciona en un modo de reactor de tanque agitado cercano a continuo, o un tubo simple, de longitud abierta, que funciona en un modo de reactor de flujo cercano a de pistón. En otras realizaciones, el reactor de escisión comprende una pluralidad de reactores en serie, que realizan cada uno una parte de la reacción de conversión, funcionando opcionalmente en modos diferentes y en diferentes condiciones seleccionadas para potenciar la
10 reacción de escisión en el intervalo de conversión pertinente. En una realización, el reactor de escisión es una unidad de destilación catalítica.

En diversas realizaciones, el reactor de escisión puede funcionar para transportar una parte del contenido a través de un dispositivo de enfriamiento y devolver la parte enfriada al reactor de escisión, manejando de este modo el calor generado por la reacción de escisión. Alternativamente, el reactor puede funcionar adiabáticamente. En una
15 realización, bobinas de enfriamiento que funcionan dentro del (de los) reactor(es) retiran cualquier calor generado.

Los principales productos de la reacción de escisión de ciclohexil-1-fenil-1-hidroperóxido son fenol y ciclohexanona, cada uno de los cuales puede comprender de manera general aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 60% en peso, o aproximadamente 45% en peso a aproximadamente 55% en peso del producto de la reacción de escisión, estando tal % en peso basado en el peso del producto de la reacción de escisión sin incluir
20 ciclohexilbenceno sin reaccionar y catalizador ácido.

El producto de la reacción de escisión contiene típicamente también catalizador ácido sin reaccionar, y por tanto, al menos una parte del producto de la reacción de escisión puede ser neutralizada con un material básico para retirar o reducir el nivel de ácido en el producto.

Los materiales básicos adecuados incluyen hidróxidos y óxidos de metales alcalinos, hidróxidos y óxidos de metales alcalinotérreos, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, óxido de calcio e hidróxido de bario. También se pueden usar carbonatos de sodio y potasio, opcionalmente a
25 temperaturas elevadas.

En diversas realizaciones, el material básico comprende uno o más de: una resina de intercambio cáustica (p.ej., resina de intercambio iónico sulfónica); amoníaco o hidróxido de amonio; una arcilla básica, tal como caliza, dolomita, magnesita, sepiolita y olivino; un carbón activado y/o carbón activado impregnado; una resina de intercambio aniónico, tal como una resina de intercambio iónico débilmente básica que tiene una cadena principal polimérica de estireno-divinilbenceno y una estructura funcional de amina seleccionada de $-N(CH_3)_2$, $-NRH$ o $-NR_2$, donde R es un hidrógeno o un grupo alquilo que contiene 1 a 20 átomos de carbono; un polisiloxano de amina funcionalizado con etilendiamina; un material básico orgánico injertado en óxidos metálicos microporosos o mesoporosos; otros sólidos organo-inorgánicos, tales como zeolitas intercambiadas con un metal seleccionado del grupo de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, calcio, bario, estroncio y radio; un óxido del Grupo III de la Tabla Periódica de los Elementos tratado con un metal seleccionado grupo de litio, potasio, sodio, rubidio y cesio; un metal alcalino, alcalinotérreo u organometálico soportado o sólido; un silicato de magnesio derivado generalmente de la interacción de una sal de magnesio y silicato soluble; una sal con hidrólisis básica, tal como acetato de sodio, bicarbonato de sodio, fenato de sodio y carbonato de sodio; y amina(s), tal como aminas alifáticas o aromáticas primarias, secundarias o terciarias, p.ej., anilinas, n-butilamina, aminas heterocíclicas, tales como piridinas, piperidinas, piperazinas, trietilamina, diaminas alifáticas o aromáticas, y alcanolaminas. En particular, se pueden usar aminas en la forma de sus sales con ácidos orgánicos débiles. Convenientemente, el material básico es una diamina, tal como 2-metilpentametilendiamina o hexametilendiamina, que están disponibles en el mercado en Invista S.à r.l. Corporation bajo las designaciones comerciales DYTEKTM A y DYTEKTM HMD.
30
35
40
45

Los materiales básicos sólidos adecuados incluyen: familias de óxidos metálicos básicos; óxidos de metales alcalinos; óxidos de metales alcalinotérreos; zeolitas alcalinas y alcalinotérreas; óxidos de metales de transición, tierras raras y de valencia superior; hidrotalcitas, hidrotalcitas calcinadas y espinelas, específicamente hidrotalcitas tratadas con un metal alcalino seleccionado de litio, potasio, sodio, rubidio, cesio y combinaciones de los mismos; perovskitas; y beta-alúminas.
50

En una realización, el material básico es uno o más de las aminas impedidas descritas en la patente de EE.UU. Nº 6.201.157. Se entenderá que el material básico puede ser añadido en estado anhidro o puede ser una disolución acuosa de cualquiera de los materiales básicos anteriores, particularmente los hidróxidos metálicos y sales con hidrólisis básica.

55 Convenientemente, un material básico líquido empleado en una reacción de neutralización en la presente invención, tal como una amina o diamina como se ha discutido, tiene una volatilidad relativamente baja, con una temperatura de punto de ebullición normal por encima de la del ciclohexilbenceno, de tal modo que tenderá a permanecer en el producto de colas en operaciones de fraccionamiento posteriores que se puedan realizar en al menos una parte del

producto de reacción de escisión tratado que pueda contener tal material básico líquido.

Las condiciones en las que se efectúa la reacción de neutralización varían con el catalizador ácido y el material básico empleados. Las condiciones de neutralización adecuadas incluyen una temperatura de al menos 30°C, o al menos 40°C, o al menos 50°C, o al menos 60°C, o al menos 70°C, o al menos 80°C, o al menos 90°C. Otras condiciones de neutralización adecuadas incluyen una temperatura no mayor que 200°C, o no mayor que 190°C, o no mayor que 180°C, o no mayor que 170°C, o no mayor que 160°C, o no mayor que 150°C, o no mayor que 140°C, o no mayor que 130°C, o no mayor que 120°C, o no mayor que 110°C, o no mayor que 100°C. En diversas realizaciones, las condiciones de neutralización incluyen una temperatura que es reducida de las condiciones de la reacción de escisión, por ejemplo, la temperatura puede ser 1°C, o 5°C, o 10°C, o 15°C, o 20°C, o 30°C, o 40°C más baja que la temperatura de la reacción de escisión.

Las condiciones de neutralización adecuadas pueden incluir una presión de aproximadamente 5 kPa manométricos a aproximadamente 3.450 kPa manométricos (1 psig a 500 psig), o aproximadamente 70 kPa manométricos a 1.380 kPa manométricos (10 psig a 200 psig) de tal modo que la mezcla de reacción de escisión tratada está completamente o predominantemente en fase líquida durante la reacción de neutralización.

Después de la neutralización, el producto ácido neutralizado puede ser retirado del producto de escisión dejando una mezcla bruta de fenol y ciclohexanona que puede ser purificada y separada por métodos bien conocidos en la técnica.

La invención será ahora descrita más particularmente con referencia a los dibujos acompañantes, en los que la Figura 1 es un diagrama de flujo de un procedimiento convencional para tratar el producto de una reacción de hidroalquilación de benceno, mientras que la Figura 2 es un diagrama de flujo de un procedimiento para tratar tal producto según un primer ejemplo de la presente invención.

Haciendo referencia a la Figura 1, en el procedimiento convencional, el producto de una reacción de hidroalquilación, que comprende ciclohexilbenceno, uno o más policiclohexilbencenos y benceno sin reaccionar, es alimentado a través de la línea 11 a una primera columna 12 de fraccionamiento. El producto de reacción está típicamente a una temperatura de aproximadamente 120°C a aproximadamente 140°C cuando entra en la columna 12, y es suministrado a la columna cerca de la base de la columna. En su extremo superior la columna 12 está conectada a una fuente 13 de vacío de tal modo que la columna 12 funciona típicamente a una presión de aproximadamente 20 kPa a aproximadamente 50 kPa. Adyacente a la base de la columna 12, una corriente 14 de rebufo puede ser retirada de la columna, hecha pasar a través de un calentador 15 y reciclada a la columna de tal modo que la temperatura en la base de la columna 12 está típicamente entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 241°C.

El producto de la reacción de hidroalquilación del benceno es fraccionado en la columna 12 para producir una fracción C₆ rica en benceno sin reaccionar y una fracción C₁₂₊ rica en ciclohexilbenceno, policiclohexilbencenos y otros pesados. La fracción C₆ es retirada por el extremo superior de la columna 12 por medio de la línea 40 con la ayuda de la fuente 13 de vacío y puede ser reciclada en todo o en parte al reactor de hidroalquilación de benceno (no mostrado) por medio de la línea 16. Una parte de la corriente en la línea 40 puede ser reciclada en parte a la columna 12 como corriente 17 de reflujo, y puede ser alimentada en parte por medio de la línea 18 a un reactor 19 de transalquilación. La fracción C₁₂₊ es retirada de la columna 12 por medio de la línea 21 y es suministrada a una segunda columna 22 de fraccionamiento.

El extremo superior de la segunda columna 22 está conectado a una fuente 23 de vacío de tal modo que la columna 22 funciona típicamente a una presión de aproximadamente 10 kPa a aproximadamente 20 kPa. Además, una corriente 24 de rebufo puede ser retirada cerca de la base de la columna 22 y puede ser hecha pasar a través de un calentador 25 antes de ser reciclada a la columna 22 de tal modo que la temperatura en la base de la columna 22 está típicamente entre aproximadamente 220° y aproximadamente 241°C. La fracción C₁₂₊ es dividida en la columna 22 en una fracción de cabeza rica en ciclohexilbenceno por medio de la línea 41 y una fracción de colas rica en policiclohexilbencenos por medio de la línea 27. Una parte de la fracción de cabeza en la línea 41 es retirada por medio de la línea 26 para procesamiento adicional del ciclohexilbenceno, mientras que la fracción de colas es suministrada por medio de la línea 27 a una tercera columna de fraccionamiento 28. Una parte de la corriente en la línea 41 puede ser reciclada a la columna 22 como corriente 42 de reflujo.

La tercera columna 28 está conectada en su extremo superior a una fuente 29 de alto vacío de tal modo que la columna 28 funciona a una presión de aproximadamente 1 kPa a aproximadamente 10 kPa. Además, una corriente 31 de rebufo es retirada cerca de la base de la columna 28 y hecha pasar a través de un calentador 32 antes de ser reciclada a la columna 28 de tal modo que la temperatura en la base de la columna 28 está típicamente entre aproximadamente 220°C y aproximadamente 241°C. La columna 28 fracciona la fracción de cabeza por medio de la línea 43 desde la columna 22 en una primera fracción rica en policiclohexilbencenos que es suministrada por medio de la línea 33 al reactor 19 de transalquilación y una fracción de pesados que es retirada por medio de la línea 34 para purga o para uso como combustible. Una parte de la corriente en la línea 43 puede ser reciclada a la columna 28 como corriente 44 de reflujo.

Los policiclohexilbencenos en la línea 33 son hechos reaccionar con el benceno de la línea 18 en el reactor 19 de transalquilación para producir un efluente de reacción de transalquilación, que comprende principalmente ciclohexilbenceno y benceno sin reaccionar, y que es alimentada por medio de la línea 35 de vuelta a la primera columna 12 de fraccionamiento.

5 Haciendo referencia ahora a la Figura 2, en un procedimiento según la presente invención, el producto de la reacción de hidroalquilación es alimentado de nuevo a una primera columna 111 de fraccionamiento, en este caso por medio de la línea indicada en 112. De nuevo, una corriente 113 de rebufo puede ser retirada desde la parte adyacente a la base de la columna 111, hecha pasar a través de un calentador 114 y reciclada a la columna. Además, sin embargo, el benceno recuperado de la cabeza de la columna 111 por medio de la línea 129 es precalentado y vaporizado en un calentador 115 adicional y es inyectado por medio de la línea 116 a la base de la columna 111. De esta manera, usando vapor presurizado para calentar el benceno reciclado, la temperatura en la base de la columna 111 puede ser mantenida fácilmente entre aproximadamente 190°C y aproximadamente 241°C. A esta temperatura, incluso funcionando la columna 111 a o por encima de la presión atmosférica (100 kPa a 300 kPa), sustancialmente todos de los componentes C₁₂ e hidrocarburos inferiores están en fase de vapor en la base de la columna 111. Por tanto la corriente de colas líquida que abandona la columna 111 está compuesta principalmente de policiclohexilbencenos y otros productos pesados, y puede ser alimentada por medio de la línea 117 directamente a un reactor 118 de transalquilación.

En o ligeramente por encima del punto medio de la columna 111, una corriente lateral líquida puede ser retirada de la columna 111 y alimentada por medio de la línea 119 a una segunda columna de fraccionamiento 121. Dado que la corriente lateral está sustancialmente exenta de hidrocarburos C₁₈₊, la columna 121 puede funcionar por encima de la presión atmosférica (típicamente a 105 kPa a 110 kPa) para separar la corriente lateral en corriente de colas rica en ciclohexilbenceno y una corriente de cabeza rica en benceno. La corriente de colas rica en ciclohexilbenceno puede ser recuperada por medio de la línea 122 para procesamiento adicional, mientras que la corriente de cabeza rica en benceno puede ser devuelta a la columna 111 por medio de la línea 123.

25 Para ayudar a la separación de benceno y ciclohexilbenceno en la columna 111, una corriente de rebufo puede ser retirada de la columna 111, por ejemplo, por encima de la ubicación de la línea 123 por medio de la línea 124, y hecha pasar a través de un enfriador 125 antes de ser devuelta a la columna 111. De esta manera, la cabeza en fase de vapor que abandona la columna por medio de la línea 126 está compuesta sustancialmente en su totalidad de benceno e impurezas ligeras (C₆-). La cabeza es hecha pasar inicialmente a través de un condensador 127, donde las impurezas ligeras son retiradas para uso como combustible y el benceno es condensado antes de ser hecho pasar a una unidad 128 de vaporización. El benceno puede ser calentado y revaporizado en la unidad 128, y el vapor de benceno resultante es alimentado al menos parcialmente por medio de la línea 129 al calentador 115, en parte por medio de la línea 131 a la unidad de hidroalquilación (no mostrada) y en parte por medio de la línea 132 al reactor 118 de transalquilación.

35 El vapor de benceno de la línea 132 y los policiclohexilbencenos (tanto di- como triciclohexilbenceno) en las colas de la columna 111 reaccionan en el reactor 118 de transalquilación para producir ciclohexilbenceno adicional. El efluente del reactor 118 de transalquilación puede ser alimentado por la línea 133 a una tercera columna 134 de fraccionamiento, donde los hidrocarburos pesados (C₂₄₊) sin reaccionar son retirados para purga por medio de la línea 135 de colas y una fase de vapor rica en ciclohexilbenceno es retirada por medio de la línea 136 de cabeza y alimentada a la primera columna 111 de fraccionamiento. Para permitir el funcionamiento de la tercera columna 134 de fraccionamiento a presión atmosférica y temperaturas de colas bajas (típicamente 220°C a 241°C), parte del vapor de benceno calentado del calentador 115 puede ser suministrada a la base de la columna 134 por medio de la línea 137.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir ciclohexilbenceno, procedimiento que comprende:
- (a) hacer reaccionar benceno con ciclohexeno bajo condiciones eficaces para producir ciclohexilbenceno y al menos un policiclohexilbenceno;
- 5 (b) suministrar una alimentación que comprende al menos una parte del ciclohexilbenceno y al menos una parte del al menos un policiclohexilbenceno a un dispositivo de fraccionamiento para separar la alimentación en al menos una primera fracción rica en ciclohexilbenceno y una segunda fracción rica en el al menos un policiclohexilbenceno; y
- (c) suministrar por separado al menos un hidrocarburo C₄ a C₆ al dispositivo de fraccionamiento en una ubicación por debajo de donde la alimentación en (b) es suministrada al dispositivo de fraccionamiento.
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde al menos una parte del hidrocarburo C₄ a C₆ es calentada hasta la fase de vapor en el dispositivo de fraccionamiento.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde al menos una parte del hidrocarburo C₄ a C₆ es suministrada al dispositivo de fraccionamiento en fase de vapor.
- 15 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el al menos un hidrocarburo C₄ a C₆ suministrado al dispositivo de fraccionamiento en (c) está a una temperatura de 190°C a 300°C.
5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la relación del peso del al menos un hidrocarburo C₄ a C₆ suministrado al dispositivo de fraccionamiento en (c) al peso de la alimentación suministrada al dispositivo de fraccionamiento en (b) es de 0,05:1 a 2:1.
- 20 6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el dispositivo de fraccionamiento comprende una columna de fraccionamiento y el al menos un hidrocarburo C₄ a C₆ es suministrado en o en la parte adyacente a la base de la columna de fraccionamiento.
7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el al menos un hidrocarburo C₄ a C₆ es benceno.
- 25 8. El procedimiento de la reivindicación 7, en donde la etapa (a) produce además benceno sin reaccionar, y el benceno sin reaccionar es suministrado al dispositivo de fraccionamiento en (c) como hidrocarburo C₄ a C₆.
9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, y que comprende además:
- (d) transalquilar al menos una parte del al menos un policiclohexilbenceno de la segunda fracción en presencia de benceno para producir un producto que comprende ciclohexilbenceno adicional.
- 30 10. El procedimiento de la reivindicación 9, en donde al menos parte del producto de (d) es suministrada al dispositivo de fraccionamiento en (b).
11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el policiclohexilbenceno comprende al menos uno de diciclohexilbenceno y triciclohexilbenceno.
12. Un procedimiento para producir ciclohexilbenceno, procedimiento que comprende:
- (a) hidroalquilar benceno con hidrógeno en una primera zona de reacción bajo condiciones eficaces para producir benceno sin reaccionar, ciclohexilbenceno y al menos un policiclohexilbenceno;
- 35 (b) suministrar por separado: (i) una alimentación que comprende al menos una parte del benceno sin reaccionar, el ciclohexilbenceno y al menos una parte del al menos un policiclohexilbenceno; y (ii) al menos un hidrocarburo C₄ a C₆ a un dispositivo de fraccionamiento para separar la alimentación en al menos una primera fracción rica en ciclohexilbenceno y una segunda fracción rica en el al menos un policiclohexilbenceno, en donde el al menos un hidrocarburo C₄ a C₆ es provisto al dispositivo de fraccionamiento en una ubicación por debajo de donde la alimentación (i) es suministrada al dispositivo de fraccionamiento; y
- 40 (c) transalquilar al menos una parte del al menos un policiclohexilbenceno de la segunda fracción en presencia de benceno para producir un producto que comprende ciclohexilbenceno adicional.
- 45 13. El procedimiento de la reivindicación 12, en donde la relación del peso del al menos un hidrocarburo C₄ a C₆ suministrado al dispositivo de fraccionamiento al peso de la alimentación suministrada al dispositivo de fraccionamiento es de 0,05:1 a 2:1.
14. El procedimiento de la reivindicación 12, en donde la relación del peso del al menos un hidrocarburo C₄ a C₆ suministrado al dispositivo de fraccionamiento al peso de la alimentación suministrada al dispositivo de fraccionamiento es de 0,1:1 a 1:1.

15. El procedimiento de la reivindicación 12, y que comprende además:

(d) oxidar el ciclohexilbenceno de la primera fracción de (b) y el producto de (c) para producir un hidroperóxido de ciclohexilbenceno; y

(e) escindir el hidroperóxido de ciclohexilbenceno de la oxidación (d) para producir fenol y ciclohexanona.

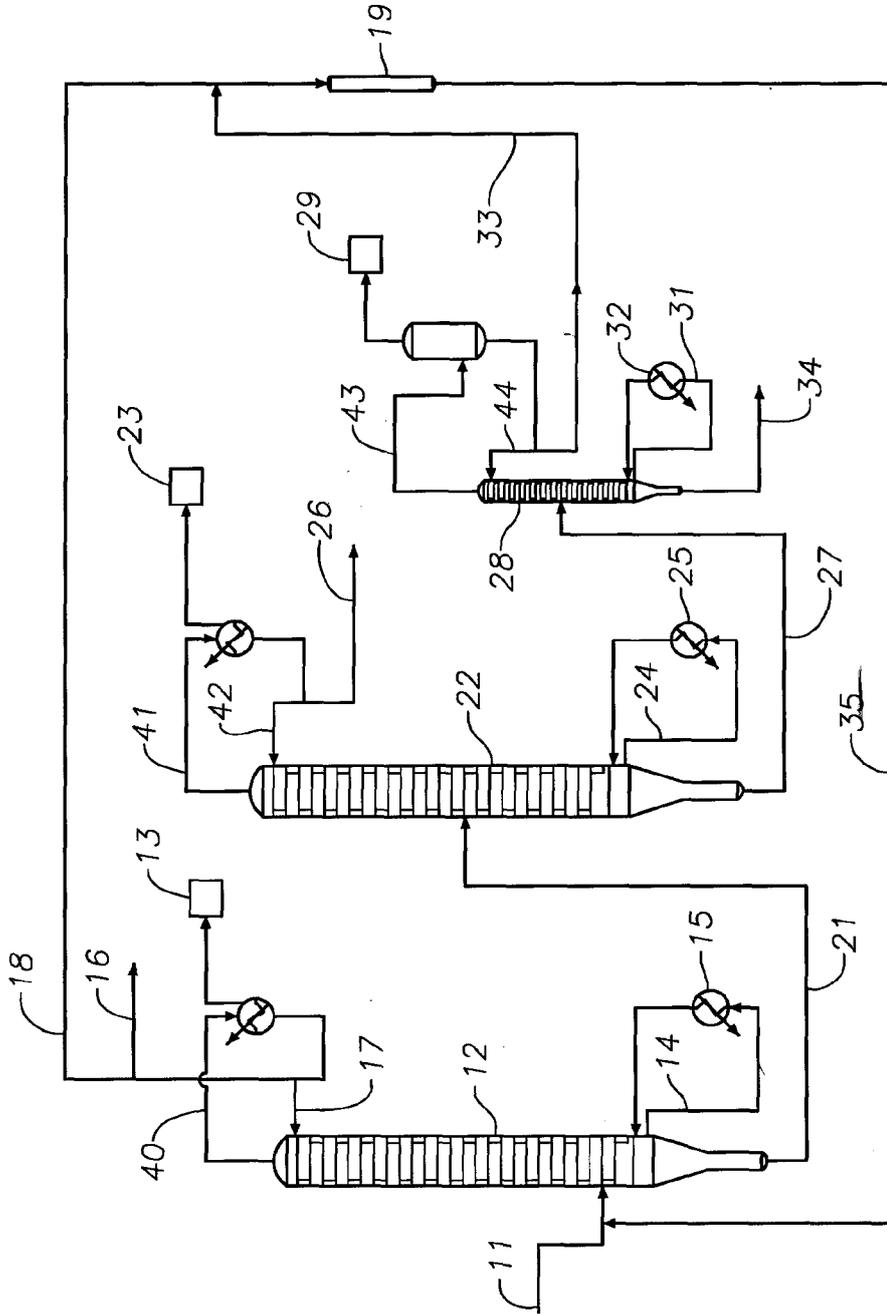


Fig. 1
(Convencional)

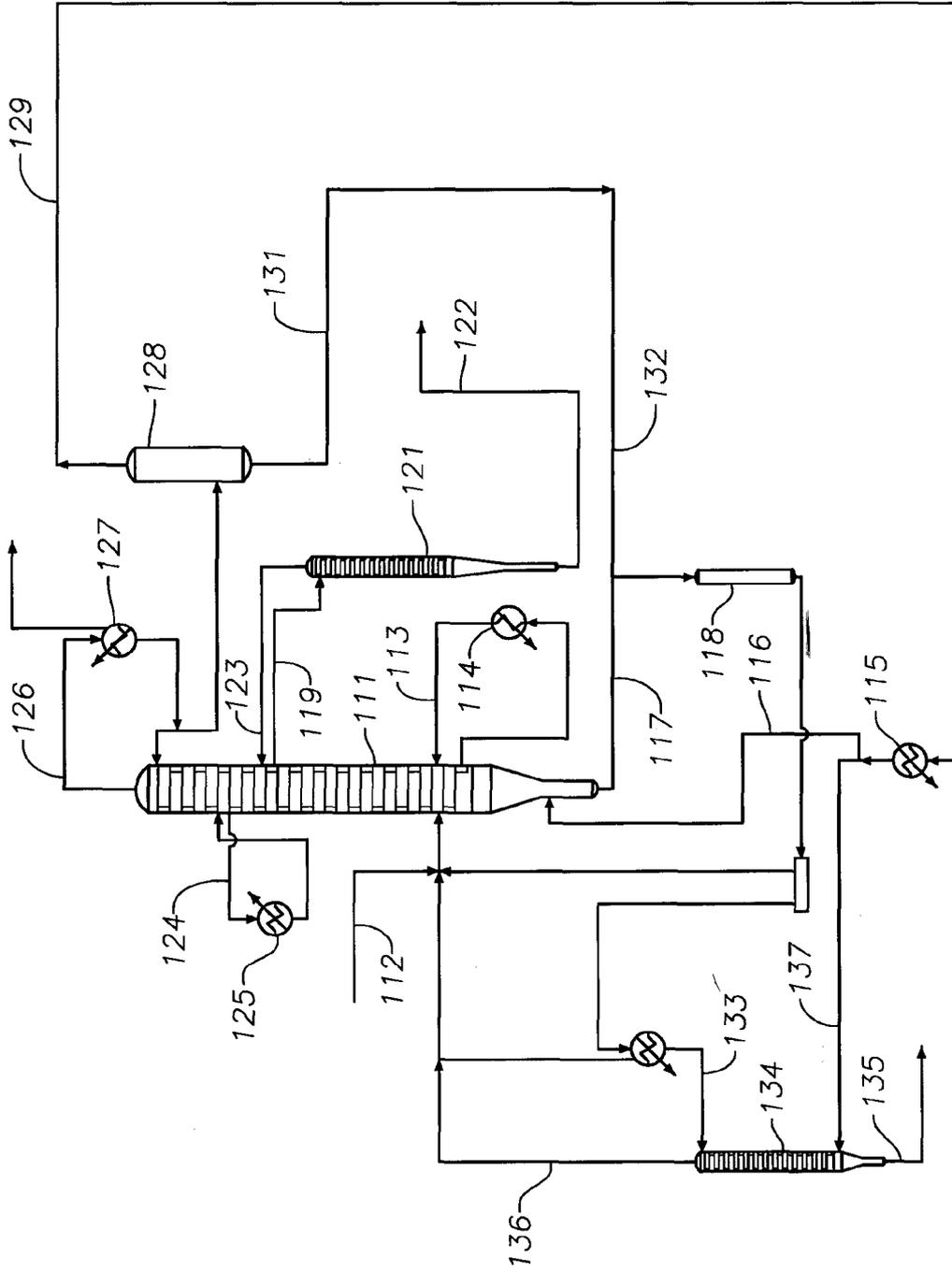


Fig. 2