

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 379**

51 Int. Cl.:

**C07C 2/74** (2006.01)

**C07C 37/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2012 E 12799461 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2819975**

54 Título: **Procedimiento de hidroalquilación**

30 Prioridad:

**27.02.2012 US 201261603510 P**  
**30.03.2012 EP 12162355**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.05.2016**

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.**  
**(100.0%)**  
**5200 Bayway Drive**  
**Baytown TX 77520-2101, US**

72 Inventor/es:

**BECKER, CHRISTOPHER L.;**  
**LATTNER, JAMES R.;**  
**KUECHLER, KEITH H. y**  
**NAIR, HARI**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 569 379 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 hidroalquilación

**Campo**

La presente invención se refiere a un procedimiento de hidroalquilación útil para fabricar fenol.

**5 Antecedentes**

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

10 Actualmente, la ruta más común para la producción de fenol es el procedimiento Hock a través de cumeno. Este es un procedimiento de tres etapas en el que la primera etapa implica la alquilación de benceno con propileno, en presencia de un catalizador ácido para producir cumeno. La segunda etapa es oxidación, preferiblemente oxidación aeróbica, del cumeno al correspondiente hidroperóxido de cumeno. La tercera etapa es la escisión del hidroperóxido de cumeno generalmente en presencia de un catalizador de ácido sulfúrico en cantidades equimolares de fenol y acetona.

15 También es conocido que el fenol y la ciclohexanona se pueden coproducir mediante un procedimiento en el que el ciclohexilbenceno se oxida para obtener hidroperóxido de ciclohexilbenceno y el hidroperóxido se descompone en presencia de un catalizador ácido a fenol deseado y ciclohexanona. Aunque están disponibles diversos métodos para la producción de ciclohexilbenceno, una ruta preferida se describe en la patente de EE.UU. n.º 6.037.513, en la que el ciclohexilbenceno se produce hidroalquilando benceno en presencia de un catalizador bifuncional que comprende un tamiz molecular de la familia MCM-22 y al menos un metal de hidrogenación seleccionado entre  
20 paladio, rutenio, níquel, cobalto y mezclas de los mismos. La patente '513 también describe que el ciclohexilbenceno resultante se puede oxidar al correspondiente hidroperóxido y luego descomponerse al coproducto de fenol deseado y ciclohexanona.

Aunque el procedimiento de la patente '513 es muy selectivo en la conversión de benceno a ciclohexilbenceno, un subproducto inevitable del procedimiento es el ciclohexano resultante de la hidrogenación contrapuesta de la alimentación de benceno y el producto intermedio de ciclohexeno. El subproducto de ciclohexano no sólo representa una pérdida significativa de una alimentación de benceno valiosa, sino que su separación del benceno sin reaccionar por destilación es muy difícil, puesto que la diferencia de punto de ebullición entre benceno y ciclohexano es sólo de aproximadamente 1°C. Para evitar estos problemas, se ha propuesto deshidrogenar de manera selectiva el ciclohexano en la fracción C<sub>6</sub> del efluente de hidroalquilación, para producir benceno adicional e hidrógeno. El  
30 benceno sin reaccionar y el benceno e hidrógeno producido por deshidrogenación del ciclohexano pueden luego reciclarse a la etapa de hidroalquilación. Ejemplos de este procedimiento son como se describe en la patente de EE.UU. n.º 7.579.511 y en la patente internacional WO2009/131769.

Sin embargo, la investigación del procedimiento de deshidrogenación de ciclohexano ha demostrado que el procedimiento produce pequeñas cantidades, del orden de 1.000 ppmw, de tolueno el cual, si no se retira, sería transportado de nuevo al reactor de hidroalquilación en las corrientes de reciclo de benceno e hidrógeno. Pese a que se desconoce el mecanismo exacto, se cree que el tolueno se puede producir a través de la descomposición de ciclohexilbenceno para formar tolueno y ciclopentano, o un grupo metilo procedente del metilciclopentano puede reaccionar con benceno para formar tolueno. El tolueno es una impureza particularmente desventajosa en el procedimiento puesto que, tras la oxidación y separación, lleva a la producción de cresoles, que son difíciles de retirar del fenol y representan contaminantes perjudiciales en el producto de fenol. Por lo tanto, la aplicación comercial de la deshidrogenación para retirar ciclohexano del ciclohexilbenceno, también requerirá la retirada del tolueno coproducido por las corrientes de producto de benceno e hidrógeno.  
40

Sin embargo, el tolueno es una conocida impureza en las corrientes de benceno comercialmente disponibles, normalmente en una concentración de aproximadamente 100 ppmw. Por lo tanto, en la práctica, cualquier alimentación de benceno usada para la producción de ciclohexilbenceno por hidroalquilación tendrá que someterse a un tratamiento previo, normalmente por superfraccionamiento, para reducir la concentración de tolueno. Por consiguiente, según la presente invención, la corriente de reciclo de benceno procedente de la etapa de deshidrogenación de ciclohexano es fraccionada para retirar el tolueno coproducido y después se usa el benceno purificado resultante para lavar y, por lo tanto, retirar el tolueno arrastrado en la corriente de reciclo de hidrógeno desde la etapa de deshidrogenación de ciclohexano. El líquido de lavado de benceno se puede luego fraccionar, para retirar el tolueno transferido desde la corriente de reciclo de hidrógeno. En general, se usa una sola columna de superfraccionamiento para retirar el tolueno de la alimentación benceno, el benceno reciclado de la etapa de deshidrogenación de ciclohexano, y el benceno usado para lavar el hidrógeno reciclado desde la etapa de deshidrogenación de ciclohexano.  
50

55

**Sumario**

En un aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de hidroalquilación, que comprende:

(a) hidroalquilar benceno con hidrógeno en presencia de un catalizador bajo condiciones eficaces para producir un producto de la reacción de hidroalquilación que comprende ciclohexilbenceno, y ciclohexano;

5 (b) poner en contacto al menos una parte del producto de la reacción de hidroalquilación con un catalizador de deshidrogenación, para producir un efluente de deshidrogenación que tenga al menos una parte del ciclohexano convertido a benceno e hidrógeno, en donde el efluente de deshidrogenación además comprende tolueno; y

(c) lavar al menos una parte del efluente de deshidrogenación con una corriente que contiene benceno, para producir un efluente de deshidrogenación agotado en tolueno y una corriente de lavado que contiene al menos una parte del tolueno procedente del efluente de deshidrogenación, en donde la al menos una parte del efluente de deshidrogenación está en fase de vapor y la corriente que contiene benceno está en la fase líquida.

10

En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de hidroalquilación, que comprende:

(a) hidroalquilar benceno con hidrógeno en presencia de un catalizador bajo condiciones eficaces, para producir un producto de la reacción de hidroalquilación que comprende ciclohexilbenceno y ciclohexano;

15 (b) poner en contacto al menos una parte del producto de la reacción de hidroalquilación con un catalizador de deshidrogenación para producir un efluente de deshidrogenación, que tiene al menos una parte del ciclohexano convertido a benceno e hidrógeno, en donde el efluente de deshidrogenación además comprende tolueno;

(c) separar dicho efluente de deshidrogenación en una corriente líquida que contiene benceno y tolueno de dicho efluente de deshidrogenación y una corriente de gas que contiene hidrógeno y tolueno de dicho efluente de deshidrogenación;

20

(d) fraccionar dicha corriente líquida para producir una corriente de cabeza agotada en tolueno y enriquecida en benceno; y

(e) lavar la corriente de gas con una parte de dicha corriente de cabeza para producir una corriente de hidrógeno agotada en tolueno y una corriente de lavado que contiene benceno y tolueno.

25 De manera conveniente, la corriente líquida contiene al menos 60% en peso del benceno y al menos 60% en peso del tolueno procedente de dicho efluente de deshidrogenación y la corriente de gas contiene al menos 80% en peso del hidrógeno procedente del efluente de deshidrogenación, el porcentaje en peso basado en el peso del efluente de deshidrogenación.

30 De manera conveniente, la corriente de cabeza contiene menos de 40% en peso del tolueno y más de 60% en peso del benceno procedente de la corriente líquida, el porcentaje en peso basado en el peso de la corriente líquida.

De manera conveniente, la corriente de lavado contiene al menos 80% en peso del tolueno procedente de la corriente de gas, el porcentaje en peso basado en el peso de la corriente de gas.

35 En una realización, la corriente de gas fluye contracorriente a dicha corriente de cabeza en dicha etapa de lavado (e). Por regla general, la etapa de lavado (e) se lleva a cabo a una temperatura entre aproximadamente 10°C y aproximadamente 160°C, más preferiblemente entre aproximadamente 40°C y aproximadamente 140°C.

De manera conveniente, la relación de benceno en la corriente de cabeza con respecto al benceno arrastrado en la corriente de gas es de al menos 1, o de al menos 1,2, o de 1,2 a 1,4.

40 De manera conveniente, el contenido en tolueno de la corriente de gas es de al menos 5 ppmw, preferiblemente de al menos 10 ppmw, y el contenido en tolueno de la corriente de hidrógeno agotada en tolueno es inferior a 5 ppmw, preferiblemente inferior a 1 ppmw.

En una realización, la corriente de hidrógeno agotada en tolueno es reciclada a la etapa (a), opcionalmente después de ser comprimida. Por regla general, la corriente de lavado es reciclada a la etapa (d).

En una realización, el procedimiento además comprende:

45 (i) proporcionar una alimentación de benceno que contiene tolueno como una impureza a dicha etapa de fraccionamiento (d); y

(ii) suministrar parte de la corriente de cabeza a la etapa de hidroalquilación (a).

En general, el catalizador de deshidrogenación comprende (i) de 0,05% en peso a 5% en peso de un metal seleccionado del Grupo 14 de la Tabla Periódica de Elementos, tal como estaño; y (ii) de 0,1% en peso a 10% en

peso de un metal seleccionado de los Grupos 6 a 10 de la Tabla Periódica de Elementos, tal como platino o paladio, el porcentaje en peso basado en el peso total del catalizador de deshidrogenación.

Por regla general, la etapa de poner en contacto (b) se lleva a cabo bajo condiciones de deshidrogenación que comprenden una temperatura entre 200°C y 550°C y una presión entre 100 kPa y 7.000 kPa.

5 En una realización, el procedimiento además comprende:

(f) recuperar ciclohexilbenceno de dicho producto de la reacción de hidroalquilación;

(g) oxidar al menos una parte del ciclohexilbenceno recuperado en la etapa (f) a hidroperóxido de ciclohexilbenceno; y

10 (h) escindir al menos una parte del hidroperóxido de ciclohexilbenceno producido en la etapa (g) para producir fenol y ciclohexanona.

### Breve descripción de los dibujos

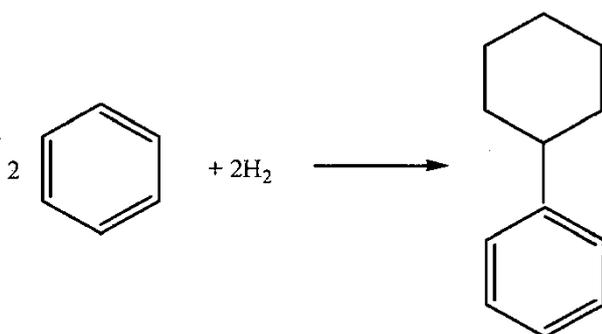
La Figura 1, es un dibujo esquemático de parte de un procedimiento integral para producir fenol a partir de benceno según una realización de la invención.

### Descripción detallada de la realización

15 En la presente memoria se describe un procedimiento para producir fenol a partir de benceno, en el que se hidroalquila el benceno para producir ciclohexilbenceno y se oxida el ciclohexilbenceno para producir hidroperóxido de ciclohexilbenceno, el cual se escinde posteriormente para producir fenol y ciclohexanona. Un subproducto de la reacción de hidroalquilación es ciclohexano que, debido a la similitud de su punto de ebullición con el del benceno, se retira del producto de hidroalquilación por deshidrogenación a benceno junto con una pequeña cantidad de impurezas de tolueno. El tolueno es también una impureza omnipresente en el benceno de calidad comercial y, para evitar la producción de cresoles en las etapas de oxidación y escisión posteriores, el presente procedimiento proporciona un esquema económicamente rentable para reducir la concentración de tolueno en las corrientes de reciclo de benceno e hidrógeno del procedimiento de hidroalquilación.

### Producción del ciclohexilbenceno

25 Una etapa de un procedimiento integral para producir fenol es la hidrogenación selectiva de benceno en presencia de un catalizador de hidroalquilación bifuncional. La reacción de hidroalquilación produce ciclohexilbenceno (CHB) según la siguiente reacción:



30 Se puede usar cualquier alimentación de benceno comercialmente disponible en la reacción de hidroalquilación, pero es preferible que el benceno tenga un nivel de pureza de al menos 99% en peso. De igual modo, aunque la fuente de hidrógeno no es crítica, es generalmente deseable que el hidrógeno sea al menos de una pureza del 99% en peso.

35 De manera conveniente, la alimentación total de la etapa de hidroalquilación contiene menos de 1.000 ppm, tal como menos de 500 ppm, por ejemplo, menos de 100 ppm, agua. Además, la alimentación total contiene típicamente menos de 100 ppm, tal como menos de 30 ppm, por ejemplo, menos de 3 ppm de azufre y menos de 10 ppm, tal como menos de 1 ppm, por ejemplo, menos de 0,1 ppm, de nitrógeno. Generalmente, la alimentación de benceno contiene al menos 100 ppmw de tolueno.

40 Se puede suministrar hidrógeno a la etapa de hidroalquilación en un amplio intervalo de valores, pero por regla general, se dispone de tal modo que relación en moles de hidrógeno a benceno en la alimentación de hidroalquilación esté entre aproximadamente 0,15:1 y aproximadamente 15:1, tal como entre aproximadamente 0,4:1 y aproximadamente 4:1, por ejemplo entre aproximadamente 0,4 y aproximadamente 0,9:1.

Además del benceno e hidrógeno, se puede suministrar un diluyente, el cual es sustancialmente inerte bajo condiciones de hidroalquilación, a la reacción de hidroalquilación. Por regla general, el diluyente es un hidrocarburo, en el que el producto cicloalquilaromático, 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. Ejemplos de diluyentes adecuados son decano y ciclohexano. El ciclohexano es un diluyente particularmente adecuado, puesto que está presente en la reacción de hidroalquilación.

Aunque la cantidad de diluyente no se define con exactitud, generalmente el diluyente se añade en una cantidad de tal modo que la relación en peso de diluyente a compuesto aromático sea de al menos 1:100; por ejemplo de al menos 1:10, pero no más de 10:1, por regla general no más de 4:1.

La reacción de hidroalquilación se puede llevar a cabo en una amplia diversidad de configuraciones de reactor que incluyen lecho fijo, reactores en suspensión y/o torres de destilación catalíticas. Además, la reacción de hidroalquilación se puede llevar a cabo en una única zona de reacción o en una pluralidad de zonas de reacción, en las que al menos el hidrógeno se introduce por etapas. Las temperaturas de reacción adecuadas están entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 400°C, tal como entre aproximadamente 125°C y aproximadamente 250°C, al tiempo que las presiones de reacción adecuadas están entre aproximadamente 100 kPa y aproximadamente 7.000 kPa, tal como entre aproximadamente 500 kPa y aproximadamente 5.000 kPa.

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

- los tamices moleculares preparados a partir de una celda unidad de bloque de construcción cristalino de primer grado común, cuya celda unidad tiene la topología estructural MWW. (Una celda unidad es una disposición espacial de átomos que si se coloca en un espacio tridimensional describe la estructura cristalina. Estas estructuras cristalinas se describen en "*Atlas of Zeolite Framework Types*", quinta edición, 2001, cuyo contenido se incorpora en su totalidad en la presente memoria como referencia);

- los tamices moleculares preparados a partir de un bloque de construcción de segundo grado común, siendo un apilamiento bidimensional de dichas celdas unidad de topología estructural MWW, que forman una monocapa de espesor de una celda unidad, preferiblemente de espesor de una celda unidad c;

- los tamices moleculares preparados a partir de bloques de construcción de segundo grado comunes, que son capas de espesor de una o más de una celda unidad, en donde la capa de espesor de más de una celda unidad está preparada a partir de apilamiento, empaquetamiento o unión de al menos dos monocapas de espesor de una celda unidad. El apilamiento de dichos bloques de construcción de segundo grado puede ser de una forma regular, de una forma irregular, de una forma aleatoria o cualquier combinación de las mismas; y

- los tamices moleculares preparados mediante cualquier combinación bidimensional o tridimensional regular o aleatoria de celdas unidad que tienen la topología estructural MWW.

Los tamices moleculares de la familia MCM-22 tienen por lo general un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de espaciado  $d$  a  $12,4 \pm 0,25$ ,  $6,9 \pm 0,15$ ,  $3,57 \pm 0,07$ , y  $3,42 \pm 0,07$  Angstrom. Los datos de difracción de rayos X usados para caracterizar el material (b) se obtienen mediante técnicas habituales que usan el doblete K-alfa de cobre como radiación incidente y un difractómetro equipado con un contador de centelleo y un ordenador asociado como sistema de recogida de datos. 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.

En el presente catalizador de alquilación se puede emplear cualquier metal de hidrogenación conocido aunque los metales adecuados incluyen paladio, rutenio, níquel, cinc, estaño y cobalto, siendo el paladio particularmente ventajoso. Generalmente, la cantidad de metal de hidrogenación presente en el catalizador está entre aproximadamente 0,05% en peso y aproximadamente 10% en peso, tal como entre aproximadamente 0,1% en peso y aproximadamente 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 se selecciona de forma tal que la relación en moles del aluminio en el tamiz molecular con respecto al metal de hidrogenación sea de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 1.500, por ejemplo de aproximadamente 75 a aproximadamente 750, tal como de aproximadamente 100 a aproximadamente 300.

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

El óxido inorgánico empleado en dicho catalizador de hidroalquilación compuesto no queda definido de forma restringida siempre que sea estable e inerte en 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 Elementos, tales como alúmina y/o titanía y/o circonia. Como se usa 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).

El metal de hidrogenación se deposita sobre el óxido inorgánico, de forma conveniente impregnando, antes de que el óxido inorgánico que contiene el metal se combine con el tamiz molecular. Por regla general, el material compuesto de catalizador se produce por copeletización, en la que una mezcla del tamiz molecular y el óxido inorgánico que contiene metal se conforma en pelets a alta presión (en general de aproximadamente 350 kPa a aproximadamente 350.000 kPa), o por coextrusión, en la que se fuerza a pasar a través de una boquilla una suspensión del tamiz molecular y el óxido inorgánico que contiene el metal, opcionalmente junto con un aglutinante separado. Si fuera necesario, se puede depositar posteriormente más metal de hidrogenación sobre el material compuesto de catalizador resultante.

Los aglutinantes adecuados incluyen sustancias de origen natural o sintético, así como materiales inorgánicos tales como arcilla, sílice y/u óxidos metálicos. Los últimos pueden ser naturales o estar en 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 del caolín, familias que incluyen las subbentonitas, y los caolines conocidos comúnmente como arcillas Dixie, McNamee, Georgia y Florida, u otras en las que el principal constituyente mineral es halloysita, caolinita, dickita, nacrita o anauxita. Estas arcillas se pueden usar en estado bruto, tal como se extrajeron originalmente de la mina, o someter inicialmente a calcinación, tratamiento con ácidos, o modificación química. Los aglutinantes de óxido metálico adecuados incluyen 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 producto de ciclohexilbenceno**

Aunque la reacción de hidroalquilación usando un catalizador de zeolita de la familia MCM-22 es altamente selectiva hacia ciclohexilbenceno, la reacción de hidroalquilación producirá inevitablemente ciertos subproductos. Como se expuso previamente, un subproducto prevalente es normalmente ciclohexano pero generalmente el efluente de reacción también contendrá dicitclohexilbenceno, tri-ciclobenceno e incluso alquilatos más pesados, y metilciclopentano. El metilciclopentano también se genera en la reacción de transalquilación descrita con más detalle a continuación.

En el presente procedimiento, el subproducto de ciclohexano se retira del efluente de la reacción de hidroalquilación mediante deshidrogenación para producir benceno adicional que se puede reciclar a la etapa de hidroalquilación.

En una realización, la reacción de deshidrogenación se realiza en toda o en una alícuota del efluente de la reacción de hidroalquilación.

En otra realización, el efluente de la reacción de hidroalquilación se fracciona antes del procedimiento de deshidrogenación en al menos una (i) fracción rica en C<sub>6</sub>, y (ii) una fracción pesada que contiene la mayor parte del ciclohexilbenceno y la mayor parte del dicitclohexilbenceno. La fracción rica en C<sub>6</sub>, contiene benceno sin reaccionar y metilciclopentano además de ciclohexano, pero los puntos de ebullición similares de estos materiales hace difícil separarlos por destilación y, por lo tanto, toda la fracción rica en C<sub>6</sub> se somete a deshidrogenación.

Se debe de apreciar que cuando se describe que una composición en la presente memoria es "rica en" o "enriquecida" en una especie específica (por ej., rica en C<sub>6</sub>, enriquecida en benceno o rica en hidrógeno), significa que el porcentaje en peso de la especie específica en esa composición es mayor que la composición de alimentación (es decir, la entrada). En cambio, cuando se describe que una composición está "agotada en" una especie específica (por ej., agotada en benceno), significa que el porcentaje en peso de la especie específica en esa composición está agotado con respecto a la composición de alimentación (es decir, la entrada). Una especie "C<sub>6</sub>" significa generalmente cualquier especie que contiene 6 átomos de carbono.

El procedimiento de deshidrogenación se lleva a cabo poniendo en contacto el efluente de la reacción de hidroalquilación o la fracción rica en C<sub>6</sub> del mismo, con un catalizador de deshidrogenación bajo condiciones de deshidrogenación que comprenden una temperatura entre 200°C y 550°C y una presión entre 100 kPa y 7.000 kPa.

Por regla general, el catalizador de deshidrogenación comprende (i) de 0,05% en peso a 5% en peso de un metal seleccionado del Grupo 14 de la Tabla Periódica de Elementos, tal como estaño; y (ii) de 0,1% en peso a 10% en peso de un metal seleccionado de los Grupos 6 a 10 de la Tabla Periódica de Elementos, tal como platino o paladio, el porcentaje en peso basado en el peso total del catalizador de deshidrogenación. Además, el catalizador de deshidrogenación además comprende un soporte el cual se selecciona típicamente entre el grupo que consiste en sílice, alúmina, un silicato, un aluminosilicato, circonia, carbono, y nanotubos de carbono.

El catalizador de deshidrogenación por regla general se prepara tratando de manera secuencial o simultánea el soporte, tal como por impregnación, con una o más composiciones líquidas que comprenden metal de Grupos 6-10 o un precursor del mismo, el metal del Grupo 14 o un precursor del mismo y/o el componente de base inorgánica opcional o un precursor en un vehículo líquido, tal como agua. Se puede añadir un dispersante orgánico a cada vehículo líquido para ayudar a una aplicación uniforme del o de los componentes metálicos al soporte. Los dispersantes orgánicos adecuados incluyen amino alcoholes y aminoácidos, tales como arginina. En general, el dispersante orgánico está presente en la composición líquida en una cantidad entre 1% en peso y 20% en peso de la composición líquida.

En una realización preferida, el catalizador se prepara mediante impregnación secuencial con el componente de metal del Grupo 14 que está siendo aplicado al soporte antes del componente de metal de Grupos 6-10.

Después del tratamiento con la composición líquida, el soporte se calienta en una o más etapas, por lo general a una temperatura de 100°C a 700°C durante un intervalo de tiempo de 0,5 a 50 horas, para efectuar una o más de la etapas de: (a) retirar el vehículo líquido; (b) convertir un componente de metal en una forma catalíticamente activa y (c) descomponer el dispersante orgánico. El calentamiento se puede realizar en una atmósfera oxidante, tal como aire, o bajo condiciones de atmósfera reductora, tal como hidrógeno. Después del tratamiento con una composición líquida, el soporte por lo general se calienta a una temperatura de 200°C a 500°C, tal como de 300°C a 450°C, durante un intervalo de tiempo de 1 a 10 horas.

En una realización, el catalizador de deshidrogenación tiene un valor de quimisorción de oxígeno superior a 5%, tal como superior a 10%, por ejemplo, superior a 15%, incluso superior a 20%, superior a 25%, o incluso superior a 30%. Como se usa en la presente memoria, el valor de quimisorción de oxígeno de un catalizador particular es una medida de la dispersión del metal en el catalizador y se define como [la relación del número de moles de oxígeno atómico absorbido por el catalizador con respecto al número de moles del metal de hidrogenación presente en el catalizador] \* 100%. Los valores de quimisorción de oxígeno referidos en la presente memoria, se miden usando la siguiente técnica. Las mediciones de la quimisorción de oxígeno se obtienen usando el dispositivo Micromeritics ASAP 2010. Se colocan aproximadamente de 0,3 a 0,5 gramos de catalizador en el dispositivo Micromeritics. Bajo flujo de helio, el catalizador se eleva desde la temperatura ambiente (es decir, 18°C) a 250°C a una velocidad de 10°C por minuto y se mantiene durante 5 minutos. Pasados los 5 minutos, la muestra se coloca bajo vacío a 250°C durante 30 minutos. Después de 30 minutos de vacío, la muestra se enfría a una temperatura de 35°C, a 20°C por minuto y se mantiene durante 5 minutos. La isoterma de oxígeno e hidrógeno se recogió en incrementos a 35°C entre 0,50 y 760 mm Hg. La extrapolación de la parte lineal de esta curva a presión cero da la adsorción total (es decir, combinado).

Preferiblemente, el valor alfa del catalizador de deshidrogenación es de 0 a 10, o de 0 a 5, o de 0 a 1. El valor alfa del soporte es una indicación aproximada de la actividad de craqueo catalítico del catalizador comparada con la de un catalizador estándar. El ensayo alfa proporciona la constante de velocidad relativa (velocidad de conversión normal hexano por volumen de catalizador por unidad de tiempo) del catalizador de ensayo con respecto a un catalizador estándar, el cual se toma como un alfa de 1 (Constante de velocidad = 0,016 sec<sup>-1</sup>). El ensayo alfa se describe en la patente de EE.UU. n°. 3.354.078 y en *J. Catalysis*, 4, 527, (1965); 6, 278, (1966); y 61, 395, (1980), a los cuales se hace referencia para la descripción del ensayo. Las condiciones experimentales del ensayo usadas para determinar los valores alfa referidos en esta especificación, incluyen una temperatura constante de 538°C y un caudal variable como se describe con detalle en *J. Catalysis*, 61, 395, (1980).

Además de convertir el ciclohexano en benceno adicional, el procedimiento de deshidrogenación inherentemente también produce tolueno el cual, como se expuso previamente, también estará a menudo presente en la alimentación de benceno. Sin embargo, el tolueno es una impureza particularmente desventajosa en el procedimiento puesto que, después de la oxidación y escisión, lleva a la producción de cresoles que son difíciles de retirar del fenol y representan contaminantes perjudiciales en el producto de fenol. Por lo tanto, el presente procedimiento busca reducir la concentración de tolueno en la corriente de reciclo de benceno e hidrógeno al procedimiento de hidroalquilación, a concentraciones muy bajas, tales como de menos de 5 ppmw, preferiblemente de menos de 1 ppmw.

En particular, el efluente del procedimiento de deshidrogenación se puede separar inicialmente en una corriente líquida que contiene la mayor parte, es decir al menos 50% en peso, normalmente al menos 60% en peso, normalmente al menos 80% en peso, del benceno y tolueno procedente del efluente de deshidrogenación y una corriente de gas que contiene la mayor parte, es decir al menos 50% en peso, normalmente al menos 80% en peso, del hidrógeno procedente del efluente de deshidrogenación, junto con al menos una pequeña cantidad de tolueno en el efluente de deshidrogenación. A continuación, la corriente líquida se fracciona, normalmente mediante

superfraccionamiento para producir una corriente de cabeza agotada en tolueno y enriquecida en benceno, la cual por regla general contiene menos de 40% en peso, tal como menos de 20% en peso, del tolueno procedente de la corriente líquida y más de 60% en peso, tal como más de 80% en peso, tal como más de 90% en peso, tal como más de 99,8% en peso del benceno procedente de la corriente líquida.

- 5 La corriente de cabeza se usa posteriormente para lavar la corriente de gas, normalmente en una columna de lavado a contracorriente y de manera conveniente a una temperatura entre aproximadamente 10°C y aproximadamente 160°C, tal como entre aproximadamente 40°C y aproximadamente 140°C. Por regla general, la relación de benceno en la corriente de cabeza con respecto al benceno arrastrado en la corriente de gas es de al menos 1, generalmente de al menos 1,2, y preferiblemente de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 1,4. La etapa de lavado retira la mayor parte del tolueno procedente de la corriente de gas, de manera de producir una corriente de hidrógeno agotada en tolueno y una corriente de lavado que contiene benceno y tolueno. De este modo, con la corriente de gas que tiene un contenido en tolueno de al menos 5 ppmw, o incluso de al menos 10 ppmw, el contenido en tolueno de la corriente de hidrógeno agotada en tolueno se puede reducir a menos de 5 ppmw, incluso a menos de 1 ppmw.
- 10
- 15 La corriente de hidrógeno agotada en tolueno se puede luego reciclar a la etapa de hidroalquilación, mientras que la corriente de lavado se recicla generalmente a la etapa de superfraccionamiento.

Como se analizó previamente, el fraccionamiento del efluente de la reacción de hidroalquilación produce una fracción pesada además de la fracción rica en C<sub>6</sub>. Esta fracción pesada es posteriormente fraccionada para producir una fracción rica en C<sub>12</sub> que contiene la mayor parte del ciclohexilbenceno y una fracción rica en C<sub>18</sub> que contiene la mayor parte del diciticlohexilbenceno. El ciclohexilbenceno se alimenta a la etapa de oxidación analizada antes mientras que, dependiendo de la cantidad del diciticlohexilbenceno producido, puede ser deseable (a) transalquilar el diciticlohexilbenceno con benceno adicional, o (b) desalquilar el diciticlohexilbenceno para maximizar la producción de la especie de monoalquilada deseada.

20

La transalquilación con benceno adicional se realiza típicamente en un reactor de transalquilación, separado del reactor de hidroalquilación, sobre un catalizador de transalquilación adecuado, tal como un tamiz molecular de la familia de MCM-22, beta zeolita, MCM-68 (véase la patente de EE.UU. n.º. 6.014.018), zeolita Y, y mordenita. La reacción de transalquilación por regla general se realiza bajo al menos condiciones en fase parcialmente líquida, las cuales incluyen adecuadamente una temperatura de aproximadamente 100°C a aproximadamente 300°C, una presión de aproximadamente 800 kPa a aproximadamente 3.500 kPa, una velocidad espacial másica de aproximadamente 1 hr<sup>-1</sup> a aproximadamente 10 hr<sup>-1</sup> sobre la alimentación total, y una relación en peso benceno/diciticlohexilbenceno de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1. La reacción de transalquilación puede, y típicamente podrá, generar metilciclopentano adicional.

25

30

La desalquilación o craqueo también se realiza por regla general en un reactor separado del reactor de hidroalquilación, tal como una unidad de destilación reactiva, a una temperatura de aproximadamente 150°C a aproximadamente 500°C y a una presión de 200 kPa a 3.550 kPa (de 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 metálico mixto, tal como WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, ácido fosfórico, circonia sulfatada, y mezclas de los mismos. Por lo general, el catalizador ácido incluye al menos un aluminosilicato, aluminofosfato, o silicoaluminofosfato de la familia FAU, AEL, AFI, y MWW. A diferencia de la transalquilación, 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 en peso del benceno con respecto a los compuestos aromáticos polialquilados en la alimentación a la reacción de desalquilación es por regla general de 0 a aproximadamente 0,9, tal como de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5. De igual modo, 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 de coque. Las velocidades de adición de hidrógeno adecuadas son tales, que la relación en moles de hidrógeno a un compuesto aromático polialquilado en la alimentación total al reactor de desalquilación es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10.

35

40

45

Se debe de apreciar que las reacciones de transalquilación y desalquilación pueden, y típicamente podrán, generar metilciclopentano adicional y en consecuencia los productos de estas reacciones se pueden someter a las etapas de separación como se describió previamente para generar la o las fracciones de C<sub>6</sub>, las cuales se pueden someter posteriormente a deshidrogenación.

50

### Oxidación del ciclohexilbenceno

Con el fin de convertir el ciclohexilbenceno en fenol y ciclohexanona, se puede oxidar el ciclohexilbenceno al hidroperóxido correspondiente. Esto se lleva a cabo poniendo en contacto el ciclohexilbenceno con un gas que contenga oxígeno, tal como aire y diversos derivados de aire. Por ejemplo, es posible usar aire que ha sido comprimido y filtrado para retirar partículas, aire que ha sido comprimido y enfriado para condensar y retirar agua, o aire que ha sido enriquecido en oxígeno por encima del natural a aproximadamente 21% en moles en aire, a través de un enriquecimiento por membrana del aire, separación criogénica del aire, u otros medios convencionales.

55

La oxidación se lleva a cabo en presencia de un catalizador. Los catalizadores de oxidación adecuados incluyen las imidas cíclicas N-hidroxi sustituidas descritas en la patente de EE.UU. n°. 6.720.462, la cual se incorpora en la presente memoria como referencia para este propósito. Por ejemplo, se pueden usar N-hidroxi-ftalimida (NHPI), 4-amino-N-hidroxi-ftalimida, 3-amino-N-hidroxi-ftalimida, tetrabromo-N-hidroxi-ftalimida, tetracloro-N-hidroxi-ftalimida, N-hidroxi-hetimida, N-hidroxi-himimida, N-hidroxi-trimelitimida, N-hidroxi-benceno-1,2,4-tricarboximida, N,N'-dihidroxi(diimida piromelítica), N,N'-dihidroxi(benzofenona-3,3',4,4'-diimida tetracarboxílica), N-hidroxi-maleimida, piridin-2,3-dicarboximida, N-hidroxi-succinimida, N-hidroxi(imida tartárica), N-hidroxi-5-norborneno-2,3-dicarboximida, exo-N-hidroxi-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene-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-bencenodisulfonimida. Preferiblemente, el catalizador es N-hidroxi-ftalimida. Otro catalizador adecuado es ácido N,N',N"-trihidroxiisocianúrico.

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

Las condiciones adecuadas para la etapa de oxidación incluyen una temperatura entre aproximadamente 70°C y aproximadamente 200°C, tal como de aproximadamente 90°C a aproximadamente 130°C, y una presión de aproximadamente 50 kPa a 10.000 kPa. Puede añadirse un agente tampón básico para que reaccione con los subproductos ácidos que pudieran formarse durante la oxidación. Además, puede introducirse una fase acuosa. La reacción puede tener lugar en un modo de flujo discontinuo o continuo.

El reactor usado para la reacción de oxidación puede ser cualquier tipo de reactor que permita la introducción de oxígeno en ciclohexilbenceno, y además pueda proporcionar eficazmente la puesta en 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, administrando de este modo la exotermicidad de la reacción de oxidación. De manera alternativa, 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 un modo de flujo discontinuo, semicontinuo o continuo.

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. Por lo general, el efluente de la reacción de oxidación no contiene más de 80% en peso, o no más de 60% en peso, o no más de 40% en peso, o no más de 30% en peso, o no más de 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 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.

Al menos una parte del efluente de la reacción de oxidación se puede someter a una reacción de escisión, con o sin sufrir ninguna separación o tratamiento previo. Por ejemplo, todo o una fracción del efluente de la reacción de oxidación se puede someter a una 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 se somete a una reacción de escisión. Adicional o alternativamente, todo o una fracción del efluente de la oxidación, o todo o una fracción del residuo de la destilación a vacío se puede enfriar para causar la cristalización del catalizador de oxidación de imida sin reaccionar, que se puede separar después por filtración o 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 se puede someter a una reacción de escisión.

Como otro ejemplo, todo o una fracción del efluente de la oxidación se puede someter 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 en agua o imida reducido, que se puede someter a la reacción de escisión. Asimismo, 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 oxidación reducida en catalizador de oxidación u otro componente adsorbible que se pueda someter 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 nº WO 2009/025939.

### Escisión del hidroperóxido

Otra 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 etapa de oxidación.

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 menor volatilidad (mayor punto de ebullición normal) 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, pero no se limitan a, ácidos de Brønsted, ácidos de Lewis, ácidos sulfónicos, ácido perclórico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido p-toluensulfónico, cloruro de aluminio, ácido sulfúrico fumante, trióxido de azufre, cloruro férrico, trifluoruro de boro, dióxido de azufre y trióxido de azufre. El ácido sulfúrico es un catalizador ácido preferido.

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

En otras realizaciones, se emplea un catalizador ácido heterogéneo para la reacción de escisión, tal como tamiz molecular, y en particular un tamiz molecular que tiene un tamaño de poro superior a 7 Å. Ejemplos de tamices moleculares adecuados incluyen beta zeolita, zeolita Y, zeolita X, ZSM-12, y mordenita. En una realización, el tamiz molecular comprende una zeolita de tipo FAU que tiene un tamaño de celda unidad inferior a 24,35 Å, tal como igual o inferior a 24,30 Å, incluso igual o inferior a 24,25 Å. La zeolita se puede usar de forma separada o se puede combinar con un aglutinante, tal como sílice o alúmina, de tal modo que el catalizador total (zeolita más aglutinante) comprenda de aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 80% en peso de la zeolita.

La mezcla de reacción de escisión puede contener un disolvente polar, tal como un alcohol que contiene menos de 6 átomos de carbono, tal como metanol, etanol, isopropanol y/o etilenglicol; un nitrilo, tal como acetonitrilo y/o propionitrilo; nitrometano; y una cetona que contiene 6 átomos de carbono o menos, tal como acetona, metiletilcetona, 2- o 3- pentanona, ciclohexanona y metilciclohexanona. El disolvente polar preferido es fenol y/o ciclohexanona reciclada del producto de escisión tras enfriar. De manera general, el disolvente polar se añade a la mezcla de reacción de escisión de tal modo que la relación en peso del disolvente polar al hidroperóxido de ciclohexilbenceno en la mezcla esté en el intervalo de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 100:1, tal como de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 10:1, y la mezcla comprenda de 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 no se comprende totalmente el mecanismo, 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.

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.

Por lo general, la reacción de escisión se lleva a cabo bajo condiciones que incluyen una temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 200°C, tal como de aproximadamente 40°C a aproximadamente 120°C y una presión de aproximadamente 100 kPa a aproximadamente 2.000 kPa, tal como de aproximadamente 100 kPa a aproximadamente 1.000 kPa, de tal modo que la mezcla de la reacción de escisión esté completa o predominantemente en la fase líquida durante la reacción de escisión.

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 depósito agitado cercano a continuo, o un tubo simple de longitud abierta que funciona en un modo de reactor de flujo cercano al 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 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, administrando de este modo el calor generado por la reacción de escisión. De manera alternativa, el reactor puede funcionar adiabáticamente. En una realización, bobinas de enfriamiento que funcionan dentro del o de los reactores retiran cualquier calor generado.

#### Usos de la ciclohexanona y el fenol

La ciclohexanona producida a través del procedimiento descrito en la presente memoria se puede usar, por ejemplo, como un disolvente industrial, como activador en reacciones de oxidación y en la producción de ácido adípico, resinas de ciclohexanona, oxima de ciclohexanona, caprolactama y náilones, tales como nailon 6 y nailon 6,6.

El fenol producido a través del procedimiento descrito en la presente memoria se puede usar, por ejemplo, para producir resinas fenólicas, bisfenol A,  $\epsilon$ -caprolactama, ácido adípico, y/o plastificantes.

Ahora, la invención se describe con más detalle en referencia a los dibujos anexos y ejemplos no limitativos siguientes.

En referencia a los dibujos, la Figura 1 ilustra una parte de un procedimiento integral para producir fenol según una primera realización de la invención. En este procedimiento, el hidrógeno procedente de la tubería 11 se mezcla con el benceno procedente de la tubería 12 y la corriente mixta resultante se calienta mediante intercambiadores de calor 13 antes de ser alimentadas al primero de tres reactores de hidroalquilación dispuestos verticalmente y conectados en serie 14. Cada uno de los reactores 14 contiene un catalizador de hidroalquilación y se hacen funcionar bajo condiciones tales, que el benceno e hidrógeno en la alimentación reaccionen para producir ciclohexilbenceno junto con los subproductos previamente analizados.

El producto de la reacción de hidroalquilación que sale del reactor final 14 se compone principalmente de ciclohexilbenceno, dicitlohexilbenceno, ciclohexano y benceno sin reaccionar. Este producto es alimentado por la tubería 15 a una primera columna de destilación 16, donde una corriente de cabeza rica en  $C_6$  que contiene la mayor parte del ciclohexano y benceno sin reaccionar, es retirada y alimentada por la tubería 17 a un reactor de deshidrogenación 18. El sedimento de la primera columna de destilación 16 contiene la mayor parte del ciclohexilbenceno y dicitlohexilbenceno en el efluente de producto y se retira a través de la tubería 19 para recuperar el ciclohexilbenceno.

El reactor de deshidrogenación 18 convierte al menos una parte del ciclohexano de la corriente de cabeza rica en  $C_6$  en benceno y una pequeña parte de tolueno, y el efluente procedente del reactor de deshidrogenación 18 se alimenta a un enfriador 22, donde el efluente se separa en una corriente líquida que contiene la mayor parte del benceno y tolueno y una corriente de gas que contiene la mayor parte del hidrógeno y al menos una pequeña parte de tolueno procedente del efluente.

La corriente líquida se alimenta mediante la tubería 23 al principal fraccionador de benceno 24 donde los productos pesados incluyendo tolueno, se retiran como una corriente de sedimentos a través de la tubería 25 para dejar una corriente de cabeza agotada en tolueno enriquecida en benceno, la cual se alimenta mediante la tubería 26 a una columna de lavado 27. La corriente de cabeza líquida entra en la parte superior de la columna 27 y fluye contracorriente a la corriente de gas, la cual se alimenta desde el fondo de la columna 27 mediante la tubería 28. La corriente de cabeza líquida retira tolueno de la corriente de gas, de tal modo que una corriente de hidrógeno agotada en tolueno fluya fuera de la parte superior de la columna 27 a través de la tubería 30, al tiempo que la corriente de lavado que contiene benceno y tolueno sale del fondo de la columna 27 a través de la tubería 31. La corriente de hidrógeno 30 es comprimida en un compresor 29 antes de ser alimentada a la tubería 11, mientras que la corriente de lavado se combina con la corriente líquida en la tubería 23 y es alimentada al fraccionador 24.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de hidroalquilación, que comprende:
  - (a) hidroalquilar benceno con hidrógeno en presencia de un catalizador bajo condiciones eficaces para producir un producto de la reacción de hidroalquilación que comprende ciclohexilbenceno y ciclohexano;
  - 5 (b) poner en contacto al menos una parte del producto de la reacción de hidroalquilación con un catalizador de deshidrogenación, para producir un efluente de deshidrogenación que tiene al menos una parte del ciclohexano convertido en benceno e hidrógeno, en donde el efluente de deshidrogenación además comprende tolueno; y
  - (c) lavar al menos una parte del efluente de deshidrogenación con una corriente que contiene benceno para producir un efluente de deshidrogenación agotado en tolueno y una corriente de lavado que contiene al menos una parte del tolueno procedente del efluente de deshidrogenación, en donde la al menos una parte del efluente de deshidrogenación está en la fase de vapor y la corriente que contiene benceno está en la fase líquida.
- 10 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde al menos una parte del tolueno en el efluente de deshidrogenación se forma a partir de la descomposición del ciclohexilbenceno.
- 15 3. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la corriente de lavado contiene al menos 80% en peso del tolueno procedente del efluente de deshidrogenación, el porcentaje en peso basado en el peso del efluente de deshidrogenación.
4. Un procedimiento de hidroalquilación, que comprende:
  - (a) hidroalquilar benceno con hidrógeno en presencia de un catalizador bajo condiciones eficaces para producir un producto de la reacción de hidroalquilación que comprende ciclohexilbenceno y ciclohexano;
  - 20 (b) poner en contacto al menos una parte del producto de la reacción de hidroalquilación con un catalizador de deshidrogenación, para producir un efluente de deshidrogenación que tenga al menos una parte del ciclohexano convertido en benceno e hidrógeno, en donde el efluente de deshidrogenación además comprende tolueno;
  - (c) separar dicho efluente de deshidrogenación en una corriente líquida que contiene benceno y tolueno de dicho efluente de deshidrogenación y una corriente de gas que contiene hidrógeno y tolueno de dicho efluente de deshidrogenación;
  - 25 (d) fraccionar dicha corriente líquida para producir una corriente de cabeza agotada en tolueno y enriquecida en benceno; y
  - (e) lavar la corriente de gas con una parte de dicha corriente de cabeza para producir una corriente de hidrógeno agotada en tolueno y una corriente de lavado que contiene benceno y tolueno.
- 30 5. El procedimiento según la reivindicación 4, en donde la corriente líquida contiene al menos 60% en peso del benceno y al menos 60% en peso del tolueno de dicho efluente de deshidrogenación, el porcentaje en peso basado en el peso del efluente de deshidrogenación.
- 35 6. El procedimiento según la reivindicación 4 o reivindicación 5, en donde la corriente de gas contiene al menos 80% en peso del hidrógeno procedente del efluente de deshidrogenación, el porcentaje en peso basado en el peso del efluente de deshidrogenación.
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4-6, en donde la corriente de cabeza contiene menos del 40% en peso del tolueno procedente de la corriente líquida, el porcentaje en peso basado en el peso de la corriente líquida.
- 40 8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4-7, en donde la corriente de cabeza contiene más del 60% en peso del benceno procedente de la corriente líquida, el porcentaje en peso basado en el peso de la corriente líquida.
9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4-8, en donde la corriente de lavado contiene al menos 80% en peso del tolueno procedente de la corriente de gas, el porcentaje en peso basado en el peso de la corriente de gas.
- 45 10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4-9, en donde el contenido en tolueno de la corriente de gas es de al menos 5 ppmw y el contenido en tolueno de la corriente de hidrógeno agotada en tolueno es inferior a 5 ppmw.
- 50 11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4-10, en donde el contenido en tolueno de la corriente de gas es de al menos 10 ppmw y el contenido en tolueno de la corriente de hidrógeno agotada en tolueno es inferior a 1 ppmw.

12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4-11, en donde al menos una parte de la corriente de hidrógeno agotada en tolueno es reciclada a la etapa (a).
13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4-12, en donde al menos una parte de la corriente de hidrógeno agotada en tolueno es comprimida antes de ser reciclada a la etapa de hidroalquilación (a).
- 5 14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4-13, en donde al menos una parte de la corriente de lavado es reciclada a la etapa (d) para retirar al menos una parte del tolueno y reciclarlo a la etapa de hidroalquilación (a).
15. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4-14, que además comprende:
- 10 (i) proporcionar una alimentación de benceno que contiene tolueno como una impureza, a dicha etapa de fraccionamiento (d); y
- (ii) suministrar una parte de la corriente de cabeza a la etapa (a).

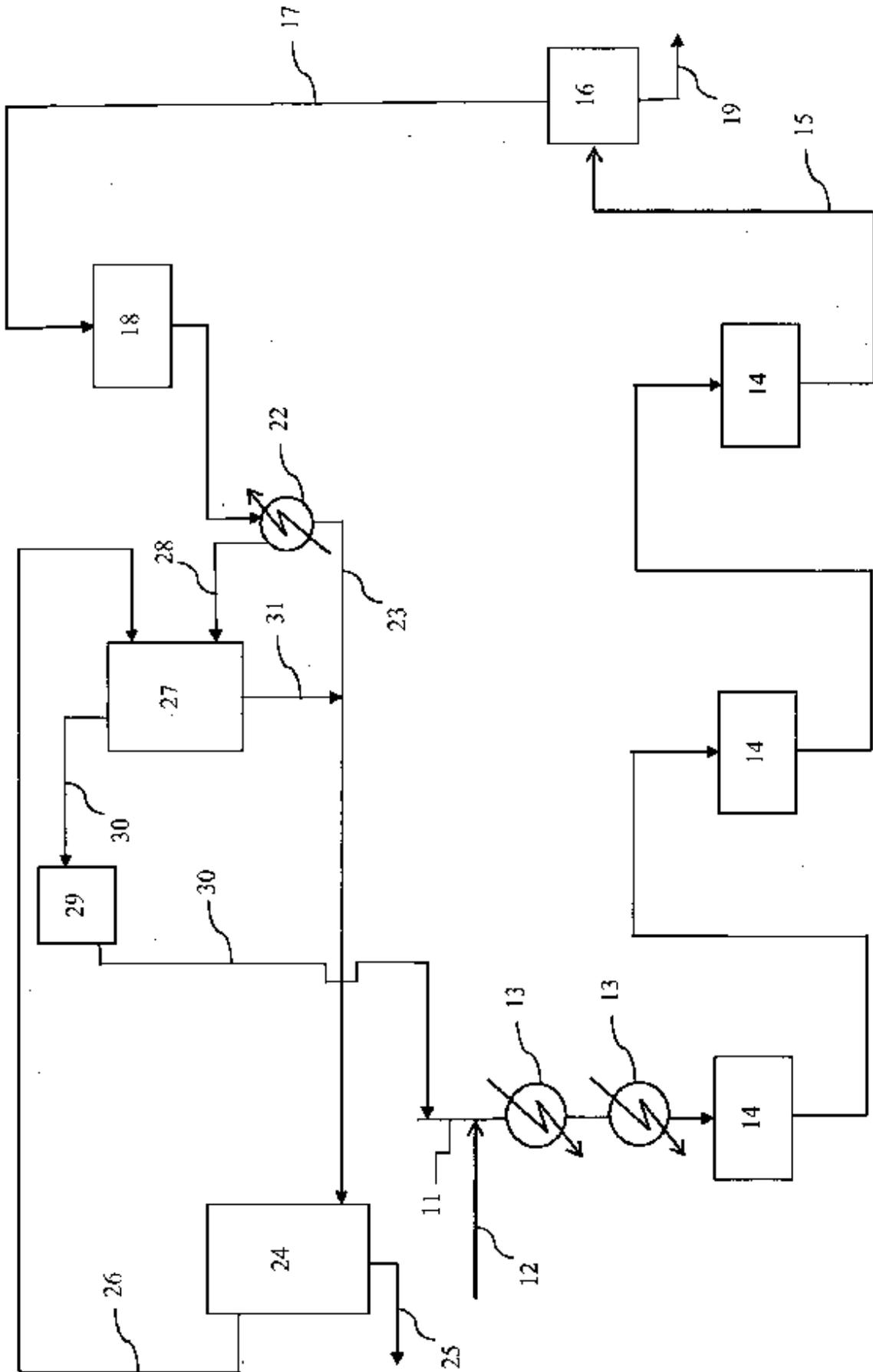


Figura 1