

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 261**

51 Int. Cl.:

**C07C 2/74** (2006.01)

**C07C 13/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2009** **E 09731818 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016** **EP 2297071**

54 Título: **Procedimiento para producir ciclohexilbenceno**

30 Prioridad:

**14.04.2008 US 44678 P**

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

**06.06.2016**

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.  
(100.0%)**

**5200 Bayway Drive  
Baytown, TX 77520, US**

72 Inventor/es:

**CHENG, JANE, C.;**  
**CHEN, TAN-JEN y**  
**GHOSH, PRASENJEET**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 573 261 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir ciclohexilbenceno

**Campo de la invención**

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

**Antecedentes**

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 de Hock. Este es un procedimiento en tres etapas en el que la primera etapa implica la alquilación de benceno con propileno para producir cumeno, seguido de la oxidación del cumeno al correspondiente hidroperóxido y, a continuación, la escisión del hidroperóxido para producir cantidades equimolares de fenol y acetona. Sin embargo, la demanda mundial de fenol está creciendo más rápidamente que la de acetona. Además, es probable que el coste del propileno aumente, debido a una creciente escasez de propileno. Así, una ruta alternativa a la producción de fenoles, puede ser un procedimiento que  
15 use alquenos superiores en lugar de propileno como alimentación y coproduzca cetonas superiores, en lugar de acetona.

Por ejemplo, la oxidación de ciclohexilbenceno (análoga a la oxidación de cumeno) podría ofrecer una ruta alternativa a la producción de fenol sin el problema de la coproducción de acetona. Esta ruta alternativa produce conjuntamente ciclohexanona, que tiene un mercado creciente y se usa como disolvente industrial, como activador  
20 en reacciones de oxidación y en la producción de ácido adípico, resinas de ciclohexanona, oxima de ciclohexanona, caprolactama y nailon 6. Sin embargo, esta ruta alternativa requiere el desarrollo de un procedimiento comercialmente viable para producir el ciclohexilbenceno precursor.

Se conoce desde hace años que el ciclohexilbenceno se puede producir a partir de benceno por el procedimiento de hidroalquilación o alquilación reductora. En este procedimiento, se hace reaccionar benceno con hidrógeno en presencia de un catalizador tal que el benceno sufre hidrogenación parcial para producir ciclohexano que, a continuación, alquila el benceno material de partida. Así, las patentes de Estados Unidos números 4.094.918 y 4.177.165 divulgan la hidroalquilación de hidrocarburos aromáticos sobre catalizadores que comprenden zeolitas tratadas con níquel y compuestos de las tierras raras y un promotor de paladio. De igual forma, las patentes de Estados Unidos números 4.122.125 y 4.206.082 divulgan el uso de compuestos de rutenio y de níquel soportados  
30 sobre zeolitas tratadas con compuestos de las 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 Estados Unidos número 5.053.571 propone el uso de rutenio y níquel soportados sobre zeolita beta como catalizador de hidroalquilación aromática. Sin embargo, estas propuestas anteriores para la hidroalquilación de benceno adolecen de los problemas de que la selectividad para ciclohexilbenceno es baja, en particular a las tasas de conversión de benceno económicamente viables, y de que se producen grandes cantidades de subproductos no deseados.  
35

Más recientemente, la patente de Estados Unidos número 6.037.513 ha divulgado que la selectividad del ciclohexilbenceno en la hidroalquilación de benceno se puede mejorar 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 preferentemente de paladio, rutenio, níquel, cobalto y sus mezclas y la etapa de puesta en contacto se lleva a cabo a una temperatura de 50 a 350°C, una presión de 100 a 7000 kPa, una razón molar de benceno a hidrógeno de 0,01 a 100 y una velocidad espacial másica de 0,01 a 100. La patente '513 divulga que el ciclohexilbenceno resultante se puede oxidar al hidroperóxido correspondiente y el peróxido descomponerse al fenol deseado y ciclohexanona.  
40

Sin embargo, a pesar de los recientes avances, la hidroalquilación de benceno para producir ciclohexilbenceno aún no ha sido comercializada. Un problema es que la química implicada en la reacción de hidroalquilación es bastante complicada y tiende a producir ciclohexano, metilciclopentano, metilciclopentilbenceno, metilciclopentilciclohexilbenceno, y diciticlohexilbencenos además del deseado ciclohexilbenceno. Si bien los diciticlohexilbencenos pueden ser transalquilados con benceno para producir ciclohexilbenceno adicional, para un procedimiento  
45 comercialmente viable es necesario minimizar la producción de impurezas de bajo valor que son caras de eliminar y/o tratar. De estas impurezas, el metilciclopentano y el metilciclopentilbenceno son particularmente indeseables ya que sus puntos de ebullición cercanos (en relación con ciclohexano/benceno y ciclohexilbenceno, respectivamente) los hacen muy difíciles de separar de ciclohexilbenceno. Además, aunque el ciclohexano se puede convertir de nuevo en benceno por deshidrogenación, esto representa un camino tortuoso y costoso para alimentar la recuperación.  
50  
55

Teniendo en cuenta estas complejidades, ha sido una cuestión significativa si la producción de fenol a través de hidroalquilación de benceno a ciclohexilbenceno podría ser una alternativa económicamente viable a la vía

convencional a través de cumeno. Sin embargo, como resultado de una extensa investigación, ahora se ha establecido una combinación de parámetros del procedimiento y composición del catalizador que ofrece un procedimiento de hidroalquilación de benceno, con un alto rendimiento de ciclohexilbenceno junto con una baja producción de impurezas indeseables.

## 5 Sumario

En un aspecto, la invención se basa en un procedimiento para producir ciclohexilbenceno, comprendiendo el procedimiento poner en contacto benceno e hidrógeno en condiciones de hidroalquilación con un sistema catalítico que comprende un tamiz molecular de la familia MCM-22 y al menos un metal de hidrogenación, donde dichas condiciones comprenden una temperatura de 140°C a 175°C, una presión de 135 psig a 175 psig (931 kPag, 1032 kPa a 1207 kPag, 1308 kPa), una razón molar de hidrógeno a benceno de 0,30 a 0,65 y una velocidad espacial horaria en peso de benceno de 0,26 a 1,05 hr<sup>-1</sup>.

Convenientemente, dichas condiciones comprenden una temperatura de 150°C a 160°C y/o una presión de 145 psig a 155 psig (1000 kPag a 1069 kPag) y/o una razón molar de hidrógeno a benceno de 0,45 a 0,64 y/o una velocidad espacial horaria en peso de benceno de 0,3 a la 0,6 hr<sup>-1</sup>.

15 Convenientemente, dicho tamiz molecular de la familia MCM-22 tiene un patrón de difracción de rayos X incluyendo máximos de distancia interplanar  $d$  a 12,4±0,25, 6,9±0,15, 3,57±0,07 y 3,42±0,07 Angstrom. En una realización, el tamiz molecular de la familia MCM-22 se selecciona de MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, MCM-36, MCM-49, MCM-56, UZM-8, y mezclas de dos o más cualesquiera de ellos, especialmente de MCM-22, MCM-49, MCM-56 y combinaciones de dos o más cualesquiera de ellos.

20 Convenientemente, dicho al menos un metal de hidrogenación se selecciona de paladio, rutenio, níquel, zinc, estaño y cobalto, y preferiblemente es paladio. En general, dicho al menos un metal de hidrogenación está presente en una cantidad entre 0,05 y 10%, tal como entre 0,1 y 5%, en peso del sistema catalítico.

25 En una realización, al menos 50% en peso, tal como al menos 75% en peso, y preferiblemente todo, tal como más de 95, 98 o 99% en peso de dicho metal de hidrogenación está soportado sobre un óxido inorgánico que es diferente de dicho tamiz molecular. Convenientemente, el óxido inorgánico comprende un óxido de al menos un elemento seleccionado de los Grupos 2, 4, 13 y 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, tal como alúmina y/o titanía y/o zirconia.

30 En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para producir de forma conjunta fenol y ciclohexanona, comprendiendo el procedimiento producir ciclohexilbenceno por el procedimiento descrito en el presente documento, oxidar el ciclohexilbenceno para producir hidroperóxido de ciclohexilbenceno y escindir el hidroperóxido de ciclohexilbenceno para producir fenol y ciclohexanona. En una realización preferida, el método comprende además la deshidrogenación de ciclohexano para producir aún más fenol.

### Breve descripción de los dibujos

35 Las figuras 1 (a) a (d) son gráficos que representan el efecto de las variables del proceso, temperatura, presión, razón molar de hidrógeno a benceno y velocidad espacial horaria en peso de benceno sobre el % en peso de conversión de benceno (Figura 1 (a)), la selectividad de ciclohexano (CH) (Figura 1(b)), la selectividad de ciclohexilbenceno (CHB) (Figura 1(c)), y la selectividad de dicitlohexilbenceno (DCHB) (Figura 1(d)).

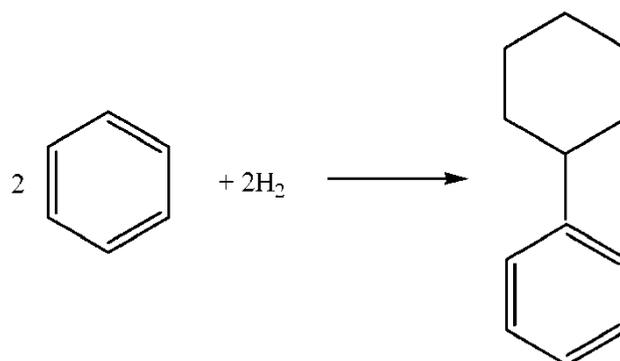
40 Las figuras 2(a) a (d) son gráficas que representan el efecto de las variables del proceso, temperatura, presión, razón molar de hidrógeno a benceno y velocidad espacial horaria en peso de benceno sobre la selectividad total a impurezas distintas de CH y DCHB (Figura 2(a)), la selectividad de metilciclopentano (MCP) (Figura 2(b)), la selectividad de metilciclopentilbenceno (MCPB) (Figura 2(c)), y la selectividad de metilciclopentil-ciclohexilbenceno (MCPCHB) (Figura 2(d)).

### Descripción detallada de las realizaciones

45 Se describe aquí un proceso para la hidroalquilación de benceno para producir ciclohexilbenceno y, en una realización preferida de la invención, la conversión del ciclohexilbenceno en una segunda etapa en ciclohexanona y fenol. En la medida en que el procedimiento de hidroalquilación produce dicitlohexilbenceno además del producto deseado, monociclohexilbenceno, el procedimiento puede incluir la etapa adicional de transalquilación del dicitlohexilbenceno con más benceno para producir más monociclohexilbenceno producto.

#### Hidroalquilación de benceno

50 El presente procedimiento (que comprende la primera etapa de procedimiento en la realización preferida mencionada anteriormente) comprende poner en contacto benceno con hidrógeno en condiciones de hidroalquilación en presencia de un catalizador de hidroalquilación con lo que el benceno experimenta la siguiente reacción parcial de hidrogenación/alquilación para producir ciclohexilbenceno (CHB):



Las reacciones competitivas incluyen la saturación completa del benceno para producir ciclohexano (CH), dialquilación para producir dicitclohexilbenzene (DCHB) y reacciones de trasposición/alquilación para producir impurezas, tales como metilciclopentano (MCP), metilciclopentilbenceno (MCPB), y metilciclopentil-ciclohexilbenceno (MCPCHB). Aunque el dicitclohexilbenzene puede ser transalquilado para producir producto adicional CHB, la conversión a ciclohexano representa pérdida de alimentación valiosa, mientras que las impurezas tales como metilciclopentano (MCP) y metilciclopentilbenceno (MCPB) son particularmente indeseables debido a que sus puntos de ebullición son muy cercanos al de CHB de modo que es muy difícil separar MCP y MCPB de CHB. Por tanto, es importante minimizar la producción de impurezas DCHB, MCP y MCPB en la reacción de hidroalquilación, para que las concentraciones de tales materiales en la mezcla de productos de hidroalquilación (también denominado en el presente documento el efluente de hidroalquilación) se mantengan a niveles aceptablemente bajos.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento optimizado de hidroalquilación de benceno que es eficaz para convertir benceno en ciclohexilbenceno (CHB) con alta selectividad y alto rendimiento, y en el que la producción de ciclohexano es preferiblemente menor o igual que 3 % en peso del efluente de hidroalquilación total y/o la producción de MCP, MCPB y MCPCHB en combinación es preferiblemente menor o igual que 5 % en peso del efluente de hidroalquilación total. Típicamente, la producción de dicitclohexilbenzene (DCHB) es menor que 15 % en peso del efluente de hidroalquilación total.

En el presente procedimiento de hidroalquilación se puede usar cualquier alimentación de benceno disponible de forma comercial, pero con preferencia, el benceno tiene un nivel de pureza de al menos 99% en peso. De igual modo, aunque la fuente de hidrógeno no es crítica, en general es deseable que el hidrógeno sea al menos de una pureza del 99% en peso.

Convenientemente, la alimentación total a la etapa de hidroalquilación contiene menos de 1000 ppm, tal como menos de 500 ppm, por ejemplo menos de 100 ppm en peso, de agua y/o menos de 100 ppm, tal como menos de 30 ppm, por ejemplo menos de 3 ppm en peso, sulfur y/o menos de 10 ppm, tal como menos de 1 ppm, por ejemplo menos de 0,1 ppm en peso, de nitrógeno.

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. Independientemente de si el hidrógeno se alimenta a la reacción de forma continua o en etapas, es importante que la relación entre el número total de moles de hidrógeno alimentado a la reacción y el número de moles de benceno alimentado a la reacción esté comprendida entre 0,30:1 y 0,65:1, tal como entre 0,45:1 y 0,64:1. En particular, como será evidente a partir del ejemplo siguiente, el control de la razón molar de hidrógeno a benceno dentro de estos límites maximiza el rendimiento de ciclohexilbenceno sin aumentar significativamente el rendimiento de dicitclohexilbenzene.

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. El término "material de la familia MCM-22" (o "material de la familia MCM-22" o "tamiz molecular de la familia MCM-22"), tal como se usa en el presente documento, incluye uno o más de:

- tamices moleculares preparados a partir de una celdilla unidad de bloque de construcción cristalino de primer grado común, cuya celdilla unidad tiene la topología estructural MWW. (Una celdilla unidad es una disposición espacial de átomos que si se coloca espacialmente en tres dimensiones describe la estructura cristalina. Tales estructuras cristalinas están descritas en el "Atlas of Zeolite Framework Types", quinta edición, 2001);
- tamices moleculares preparados a partir de un bloque de construcción de segundo grado común, siendo un apilamiento bidimensional de dichas celdillas unidad de topología estructural MWW, formando una monocapa de espesor una celdilla unidad, de preferencia, un espesor de celdilla unidad;

• tamices moleculares preparados a partir de bloques de construcción de segundo grado común, que son capas de uno o más de un espesor de celdilla unidad, en los que la capa de más de un espesor de celdilla unidad está preparada a partir de apilamiento, empaquetamiento o unión de al menos dos monocapas de un espesor de celdilla unidad. El apilamiento de dichos bloques de construcción de segundo grado puede ser de una forma regular, de una forma irregular, de una forma al azar o cualquiera de sus combinaciones; y

• tamices moleculares preparados por cualquier combinación bidimensional o tridimensional regular o al azar de celdillas unidad que tienen la topología estructural MWW.

Los tamices moleculares de familia MCM-22 tienen en 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 por técnicas estándar tales como el uso del doblete K-alfa del cobre como radiación incidente y un difractómetro equipado con un contador de centelleo y un ordenador asociado como sistema de recogida de datos. Tamices moleculares de la familia MCM-22 incluyen MCM-22 (descrito en la patente de EE.UU. nº 4.954.325), PSH-3 (descrito en la patente de EE.UU. nº 4.439.409), SSZ-25 (descrito en la patente de EE.UU. nº 4.826.667), ERB-1 (descrito en la patente europea nº 0293032), ITQ-1 (descrito en la patente de EE.UU. nº 6.077.498), ITQ-2 (descrito en la publicación de patente internacional nº WO97/17290), MCM-36 (descrito en la patente de EE.UU. nº 5.250.277), MCM-49 (descrito en la patente de EE.UU. nº 5.236.575), MCM-56 (descrito en la patente de EE.UU. nº 5.362.697), UZM-8 (descrito en la patente de EE.UU. nº 6.756.030), y mezclas de cualquiera de dos o más de los mismos. De preferencia, 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, se prefiere que la cantidad de metal de hidrogenación presente en el catalizador esté entre 0,05 y 10 % en peso, tal como entre 0,1 y 5 % en peso, del sistema catalítico. 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 razón molar del aluminio en el tamiz molecular al metal de hidrogenación es de 1,5 a 1500, por ejemplo de 75 a 750, tal como de 100 a 300.

El metal de hidrogenación puede estar directamente soportado en el tamiz molecular de la familia MCM-22 por, por ejemplo, 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 particular preferiblemente todo v.g. al menos 95, 98 o 99 % en peso del metal de hidrogenación está soportado sobre un óxido inorgánico separado (es decir, diferente) del tamiz molecular pero formando un material compuesto con el mismo. En particular, se encuentra que soportando el metal de hidrogenación en el óxido inorgánico, la actividad del catalizador y su selectividad por ciclohexilbenceno y dicitlohexilbenceno aumentan al compararlas con las de un catalizador equivalente en el que el metal de hidrogenación está soportado en el tamiz molecular.

El óxido inorgánico empleado en dicho catalizador de hidroalquilación compuesto no queda definido de forma restringida con tal que sea estable e inerte en las condiciones de la reacción de hidroalquilación. Óxidos inorgánicos adecuados incluyen óxidos de los Grupos 2, 4, 13 y 14 de la Tabla Periódica de Elementos, tales como alúmina, titanía, y/o circonia. Tal como se usa en esta memoria, el esquema de numeración para los grupos de la Tabla Periódica usado es como se divulga en CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS, 63(5), 27 (1985).

El material de hidrogenación se deposita sobre el óxido inorgánico, convenientemente por impregnación, antes de componer el óxido inorgánico que contiene el metal con dicho tamiz molecular. De forma típica, el material compuesto de catalizador se produce por peletización conjunta, en la que se conforma en gránulos a alta presión (en general de 350 a 350.000 kPa) una mezcla del tamiz molecular y el óxido inorgánico que contiene el metal, o por extrusión conjunta, en la que se fuerza a pasar a través de una hilera una suspensión del tamiz molecular y el óxido inorgánico que contiene el metal, opcionalmente junto con un aglutinante separado. Si fuera necesario, puede depositarse posteriormente sobre el material compuesto de catalizador resultante más metal de hidrogenación.

Se use un óxido inorgánico separado con el tamiz molecular o no, el sistema catalítico se puede combinar adicionalmente con un ligante para facilitar su uso en el procedimiento de la invención. Aglutinantes adecuados incluyen sustancias de origen natural o sintético así como materiales inorgánicos tales como arcilla, sílice y/u óxidos metálicos. Los últimos pueden ser o naturales o estar en la forma de precipitados gelatinosos o geles, incluyendo mezclas de sílice y óxidos metálicos. Las arcillas existentes en la naturaleza que se pueden usar como aglutinante incluyen las de las familias de la montmorillonita y del caolín, familias que incluyen las subbentonitas, y los caolines conocidos comúnmente como arcillas Dixie, McNamee, Georgia y Florida, u otras en las que el principal constituyente mineral es halloysita, caolinita, dickita, nacrita o anauxita. Tales arcillas se pueden usar en estado bruto, tal como se extrajeron de la mina originalmente, o someter inicialmente a calcinación, tratamiento con ácidos o modificación química. Aglutinantes de óxido metálico adecuados incluyen sílice, alúmina, dióxido de circonio, dióxido de titanio, sílice - alúmina, sílice-magnesia, sílice - dióxido de circonio, sílice - dióxido de torio, sílice - dióxido de berilio y sílice - dióxido de titanio, así como composiciones ternarias tales como sílice - alúmina - dióxido de torio, sílice - alúmina - dióxido de circonio, sílice - alúmina - magnesia y sílice - magnesia - dióxido de circonio.

Las condiciones empleadas en el presente procedimiento son importantes para conseguir la selectividad deseada a ciclohexilbenceno e incluyen una temperatura de 140°C a 175°C, particularmente 150°C a 160°C, una presión de 931 kPag a 1207 kPag (135 psig a 175 psig), particularmente 1000 kPag a 1069kPag (145 psig a 155 psig), una razón molar de hidrógeno a benceno de 0,30 a 0,65, particularmente 0,45 a 0.64, y una velocidad espacial horaria en peso de benceno de 0,26 a 1,05 hr<sup>-1</sup>, particularmente 0,3 a 0,6 hr<sup>-1</sup>.

Usando estas condiciones y una zeolita de la familia MCM-22, el presente procedimiento de hidroalquilación es eficaz para convertir benceno en la mezcla de productos indicada en la Tabla 1 siguiente (% en peso).

Tabla 1

	Intervalo preferido	Intervalo más preferido
Conversión de benceno	30 - 55%	40-50%
Rendimiento de CHB	25 - 40%	30-35 %
Rendimiento de DCHB	5-13 %	6-9 %
Rendimiento de ciclohexano	1,0 - 2,5 %	1,5-2,0%
Rendimiento de otros subproductos (incluyendo MCP, MCPB, MCP-CHB)	1,5 - 4,0%	1,8 - 2,5%
Rendimiento de MCP	0,04-0,2 %	0,045-0,1 %
Rendimiento de MCPB	0,7-1,2 %	0,8-1 %
Rendimiento de MCP-CHB	0,5-1,5 %	0,6-1,4 %

#### 10 Transalquilación de dicitclohexilbenceno

Aunque la etapa de hidroalquilación es altamente selectiva hacia ciclohexilbenceno, se verá por la Tabla 1 que el efluente de la reacción de hidroalquilación normalmente contendrá algunos productos dialquilados, así como alimentación aromática sin reaccionar y la especie monoalquilada deseada. La alimentación aromática que no ha reaccionado se recupera normalmente por destilación y se recircula al reactor de alquilación. Las colas de la destilación de benceno se destilan adicionalmente para separar el producto monociclohexilbenceno de cualquier dicitclohexilbenceno y otros compuestos pesados. Dependiendo de la cantidad de dicitclohexilbenceno presente en el efluente de reacción, puede ser deseable transalquilar el dicitclohexilbenceno con más benceno para maximizar la producción de la especie monoalquilada deseada.

La transalquilación con benceno adicional se efectúa típicamente en un reactor de transalquilación, separado del reactor de hidroalquilación, sobre un catalizador de transalquilación adecuado tal como un tamiz molecular de la familia MCM-22, zeolita beta, MCM-68 (véase la patente de EE.UU. nº 6.014.018), zeolita Y o mordenita. La reacción de transalquilación se efectúa típicamente en al menos condiciones en parte en fase líquida, lo que incluye adecuadamente una temperatura de 100 a 300°C, una presión de 800 a 3500 kPa, una velocidad espacial horaria en peso de 1 a 10 h-1 sobre alimentación total, y una razón en peso de benceno/dicitclohexilbenceno de 1:1 a 5:1.

#### 25 Oxidación de ciclohexilbenceno

En una realización preferida, el ciclohexilbenceno producido por el procedimiento de esa invención se convierte adicionalmente. Así, con el fin de convertir el ciclohexilbenceno en fenol y ciclohexanona, se oxida inicialmente el ciclohexilbenceno al hidroperóxido correspondiente. Esto se lleva a cabo introduciendo un gas que contenga oxígeno, tal como aire, en una fase líquida que contenga el ciclohexilbenceno. A diferencia del cumeno, la oxidación en aire atmosférico de ciclohexilbenceno en ausencia de un catalizador es muy lenta y por ello, normalmente la oxidación se lleva cabo en presencia de un catalizador.

Son catalizadores adecuados para la etapa de oxidación de ciclohexilbenceno las imidas cíclicas N-hidroxisustituidas descritas en la solicitud de patente de Estados Unidos nº 6,720,462, tales como N-hidroxiftalimida, 4-amino-N-hidroxiftalimida, 3-amino-N-hidroxiftalimida, tetrabromo-N-hidroxiftalimida, tetracloro-N-hidroxiftalimida, N-hidroxidioxihetimida, N-hidroxihimimida, N-hidroxitrimelitimida, N-hidroxibenceno-1,2,4-tricarboximida, N,N'-dihidroxi(diimida piroméltica), N,N'-dihidroxi(benzofenon-3,3',4,4'-diimida tetracarboxílica), N-hidroximaleimida, piridin-2,3-dicarboximida, N-hidroxisuccinimida, N-hidroxi(imida tartárica), N-hidroxi-5-norbornen-2,3-dicarboximida, exo-N-hidroxi-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-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. De preferencia, el catalizador es N-hidroxiftalimida. Otro catalizador adecuado es ácido N,N',N"-trihidroxiisocianúrico.

Estos materiales catalíticos pueden usarse solos o en presencia de un iniciador de radicales libres y pueden usarse en forma de fase líquida, catalizadores homogéneos o pueden estar soportados sobre un soporte sólido, proporcionando un catalizador heterogéneo. De forma típica, la amida cíclica N-hidroxi sustituida o el ácido N,N',N"-trihidroxiisocianúrico se emplea en una cantidad de 0,0001% en peso a 15% en peso, tal como de 0,001 a 5% en peso del ciclohexilbenceno.

Las condiciones adecuadas para la etapa de oxidación incluyen una temperatura entre 70 ° C y 200 ° C, tal como 90 ° C a 130 ° C, y una presión de 50 a 10000 kPa. Como medio oxidante se puede usar cualquier gas que contenga oxígeno, preferentemente aire. La reacción puede tener lugar en reactores discontinuos o en reactores de flujo continuo. Puede añadirse un agente tampón básico para que reaccione con los subproductos ácidos que pueden formarse durante la oxidación. Además, puede introducirse una fase acuosa, que puede ayudar a disolver compuestos básicos tales como carbonato de sodio.

#### Escisión de hidroperóxido

La etapa de reacción final en la conversión del ciclohexilbenceno en fenol y ciclohexanona implica la escisión del hidroperóxido de ciclohexilbenceno, que se efectúa convenientemente poniendo en contacto el hidroperóxido con un catalizador en la fase líquida a una temperatura de 20 ° C a 150 ° C, tal como 40 ° C a 120 ° C, y/o una presión de 50 a 2.500 kPa, tal como 100 a 1000 kPa. Se diluye preferiblemente el hidroperóxido de ciclohexilbenceno en un disolvente orgánico inerte a la reacción de escisión, tal como metiletilcetona, ciclohexanona, fenol o ciclohexilbenceno, para ayudar a la retirada de calor. Se realiza convenientemente la reacción de escisión en una unidad de destilación catalítica.

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

Los catalizadores de escisión homogéneos adecuados incluyen ácido sulfúrico, ácido perclórico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico y ácido p-toluenosulfónico. Son también catalizadores de escisión homogéneos eficaces cloruro férrico, trifluoruro de boro, dióxido de azufre y trióxido de azufre. El catalizador de escisión homogénea preferente es ácido sulfúrico, con concentraciones preferentes en el intervalo de 0,05 a 5% en peso. Para un catalizador ácido homogéneo, preferentemente hay una etapa de neutralización que sigue a la etapa de escisión. Dicha etapa de neutralización implica de forma típica poner en contacto con un componente básico, con la posterior decantación de una fase acuosa rica en sales.

Un catalizador heterogéneo adecuado para uso en la escisión de hidroperóxido de ciclohexilbenceno incluye una arcilla esmectita tal como una arcilla de sílice - alúmina de montmorillonita ácida, como se describe en la patente de Estados Unidos nº 4.870.217.

La ciclohexanona bruta y el fenol bruto procedentes de la etapa de escisión se pueden someter a posterior purificación para producir ciclohexanona y fenol purificados. Un procedimiento de purificación adecuado incluye, aunque sin quedar limitado al mismo, una serie de torres de destilación para separar la ciclohexanona y el fenol de otras especies. La ciclohexanona en bruto o purificada puede ser ella misma sometida a deshidrogenación con el fin de convertirla en fenol. Tal deshidrogenación se puede realizar, por ejemplo, sobre un catalizador tal como platino, níquel o paladio.

Los siguientes ejemplos se dan con fines ilustrativos.

#### Ejemplo 1: Preparación del catalizador

Se preparó un catalizador por co-peletización de un catalizador de Pd con un catalizador de MCM-49. El catalizador de Pd se preparó por impregnación de 5 gramos de alúmina gamma con una solución de nitrato de paladio y luego calcinación de la alúmina impregnada con Pd a 350 ° C durante 3 horas en el aire. La carga de Pd sobre la alúmina era 0,3% en peso. El catalizador MCM-49 se preparó triturando un material extruido que tenía 80% en peso de MCM-49 y 20% en peso de alúmina a 0,042 cm (1/60 ") o partículas más finas. El catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se mezcló luego con el MCM-49/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> triturado en la proporción de 1:3 en peso y luego peletizó usando una prensa de mano por debajo de 138 MPa (20 000 psig) para formar el catalizador co-peletizado. El catalizador fue entonces dimensionado para aberturas de malla de 0,250 mm a 0,149 mm (malla 60 - 100) para la prueba.

#### Ejemplo 2: Hidroalquilación de benceno

Ocho gramos del catalizador preparado en el Ejemplo 1 se cargaron en un micro-reactor de lecho fijo de acero inoxidable. El reactor tenía un diámetro interno de 1,27 cm (1/2 pulgada) con un termopozo de 0,32cm (1/8 pulgada) en el centro a lo largo del lecho catalítico. El catalizador se trató previamente con 100 cm<sup>3</sup>/min de hidrógeno durante 2 horas a 300 ° C y 1 atm. Después de enfriar a 155 ° C en hidrógeno, se alimentó benceno al reactor a través de una bomba de jeringa a 60 cm<sup>3</sup>/hora durante 1 hora mientras que la presión del reactor se incrementaba a 1034 kPa (150 psig). La velocidad de alimentación de benceno se redujo entonces a 0,52 WHSV y la razón molar hidrógeno/benceno se ajustó a 1,28. Los productos líquidos se recogieron en una trampa de un producto frío y se analizaron fuera de línea. Se utilizaron varias condiciones de ensayo para evaluar el rendimiento del catalizador

mediante la variación de cuatro variables de proceso. La Tabla 2 muestra estas variables de proceso y sus intervalos. Se utilizaron en total 36 condiciones de ensayo para estudiar la producción de CHB.

Tabla 2

Variable	Condiciones en total	Mínimo	Máximo	Media	Desviación típica
Temperatura, °C	36	125	175	148,28	13,40
Presión, kPag	36	862	4137	1796	1141
Presión, psig H2/Benceno	36	125	600	260,56	165,55
Razón molar	36	0,32	1,28	0,76	0,33
Benceno WHSV	36	0,26	1,05	0,60	0,24

- 5 Los resultados del desempeño del catalizador son presentados en las Tablas 3 a 6, en las que CHB representa ciclohexilbenceno, DCHB representa dicitclohexilbenceno, MCPB representa metilciclopentilbenceno y MCP-CHB representa metilciclopentil-ciclohexilbenceno, la Tabla 3 muestra los resultados de pruebas obtenidos bajo las condiciones de ensayo 1 a 10; y las Tablas 4, 5 y 6 muestran resultados de ensayo obtenidos bajo condiciones de ensayo 11 a 19, 20 a 28 y 29 a 36, respectivamente.

10 Tabla 3

Condición de ensayo nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Temperatura, °C	150	150	150	125	125	150	150	150	150	138
Presión, kPag	1034	1034	1034	1207	1207	862	862	1207	1207	1034
Presión, psig	150	150	150	175	175	125	125	175	175	150
Razón molar H2/Benceno	0,45	0,63	1,00	0,46	0,63	0,45	0,63	0,45	0,63	0,63
Benceno WHSV	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52
Conversión de benceno, %	37,5	43,1	47,6	24,0	24,9	36,7	36,2	38,9	49,5	32,6
<u>Selectividad, % en peso</u>										
Ciclohexano	4,0	4,5	4,8	7,6	7,6	4,8	3,7	5,4	5,1	5,4
CHB	79,0	72,5	63,8	82,4	81,5	77,7	73,0	78,0	71,8	78,9
DCHB	13,2	18,5	24,3	8,3	6,5	13,8	18,2	13,1	17,3	12,8
<u>Otros</u>	<u>3,8</u>	<u>4,5</u>	<u>7,1</u>	<u>1,7</u>	<u>4,5</u>	<u>3,7</u>	<u>5,1</u>	<u>3,5</u>	<u>5,8</u>	<u>2,9</u>
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CHB + DCHB	92,2	91,0	88,1	90,7	88,0	91,5	91,2	91,1	89,1	91,7
<u>Rendimiento del producto, %</u>										
Ciclohexano	1,5	1,9	2,3	1,8	1,9	1,8	1,3	2,1	2,5	1,8
CHB	29,6	31,2	30,4	19,8	20,3	28,5	26,4	30,3	35,5	25,7
DCHB	5,0	8,0	11,6	2,0	1,6	5,1	6,6	5,1	8,6	4,2
CHB + DCHB	34,6	39,2	41,9	21,8	21,9	33,6	33,0	35,4	44,1	29,9

ES 2 573 261 T3

Tabla 4

Condición de ensayo nº	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Días en corriente	2,7	5,7	8,7	12,2	15,7	23,7	27,7	28,7	31,2
Temperatura, °C	150	150	150	150	150	150	150	150	150
Presión, kPag	1138	2069	2069	1138	1034	1034	1034	2069	4137
Presión, psig	165	300	300	165	150	150	150	300	600
Razón molar H2/Benceno	1,28	1,28	1,28	1,28	0,64	0,64	1,28	0,64	0,64
Benceno WHSV	0,52	0,52	1,05	0,26	0,52	0,26	0,52	0,52	1,05
Conversión de benceno, %	45,7	68,5	38,1	68,5	33,6	41,9	40,6	53,5	51,6
Conversión de hidrógeno, %	48,6	75,0	30,4	98,0	86,8	97,0	30,6	97,3	96,5
<u>Selectividad, % en peso</u>									
Metilciclopentano	0,40	0,30	0,09	0,26	0,09	0,13	0,27	0,18	0,11
Ciclohexano	4,0	6,1	5,1	6,0	4,2	5,0	3,9	5,9	10,4
CHB	63,9	58,6	71,8	58,4	75,8	72,8	61,5	69,1	67,5
Metilciclopentil-benceno	2,5	2,2	2,0	2,3	2,1	2,4	2,5	2,3	1,9
DCHB	24,5	27,6	18,2	27,3	15,5	16,6	26,4	19,4	17,2
Metilciclopentil-ciclohexilbenceno	3,1	3,1	2,2	3,6	1,8	2,4	3,3	2,2	2,3
<u>Otros</u>	<u>1,4</u>	<u>2,0</u>	<u>0,6</u>	<u>2,1</u>	<u>0,4</u>	<u>0,4</u>	<u>1,9</u>	<u>0,7</u>	<u>0,5</u>
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CHB + DCHB sel, %	88,4	86,2	90,0	85,6	91,3	89,4	88,0	88,6	84,7
<u>Rendimiento del producto, %</u>									
Ciclohexano	1,8	3,0	2,5	2,9	2,0	2,4	1,9	2,9	5,1
CHB	29,2	28,6	35,0	28,4	37,0	35,5	30,0	33,7	32,9
DCHB	11,2	13,5	8,9	13,3	7,5	8,1	12,9	9,5	8,4
CHB + DCHB	40,4	42,0	43,9	41,7	44,5	43,6	42,9	43,2	41,3

Tabla 5

Condición de ensayo nº	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Días en corriente	34,7	36,7	39,6	41,4	43,7	56,6	57,8	61,7	64,7
Temperatura, °C	150	150	175	175	150	150	125	125	150
Presión, kPag	1034	2069	1034	1034	1034	2069	4137	4137	2069
Presión, psig	150	300	150	150	150	300	600	600	300
Razón molar H2/Benceno	0,64	0,32	0,64	0,64	0,64	0,32	0,64	1,28	1,28
Benceno WHSV	0,52	0,52	1,05	0,52	0,52	1,05	1,05	0,52	0,52
Conversión de benceno, %	37,6	28,1	29,5	53,5	41,8	28,6	19,6	37,1	64,4
Conversión de hidrógeno, %	67,8	96,6	53,9	96,8	64,9	95,3	33,7	32,2	65,0

ES 2 573 261 T3

Condición de ensayo nº	20	21	22	23	24	25	26	27	28
<u>Selectividad, % en peso</u>									
Metilciclopentano	0,11	0,09	0,52	0,74	0,13	0,07	0,04	0,04	0,16
Ciclohexano	4,5	6,5	3,7	4,2	3,4	5,3	10,3	12,9	7,9
CHB	73,0	79,5	70,8	66,2	72,8	79,4	79,2	71,8	59,8
MCPB	2,1	2,5	4,3	4,9	2,3	2,0	1,1	1,0	2,0
DCHB	17,4	9,6	16,9	19,2	18,3	11,7	8,3	12,7	25,1
MCP-CHB	2,2	1,6	3,1	3,8	2,4	1,3	0,8	1,3	3,3
Otros	0,5	0,0	0,6	0,8	0,6	0,2	0,0	0,2	1,6
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CHB + DCHB sel, %	90,4	89,1	87,7	85,4	91,1	91,1	87,5	84,5	84,8
<u>Rendimiento del producto, %</u>									
Ciclohexano	2,2	3,2	1,8	2,0	1,6	2,6	5,0	6,3	3,9
CHB	35,6	38,7	34,5	32,3	35,5	38,7	38,6	35,0	29,1
DCHB	8,5	4,7	8,2	9,3	8,9	5,7	4,1	6,2	12,2
CHB + DCHB	44,1	43,4	42,7	41,6	44,4	44,4	42,6	41,2	41,3

Tabla 6

Condición de ensayo nº	29	30	31	32	33	34	35	36
ID de la muestra	71	76	79	83	86	87	91	97
Días en corriente	67,7	72,7	75,7	77,9	79,7	80,7	84,7	89,7
Presión, kPag	1034	1034	4137	4137	4137	1034	2069	2069
Temperatura, °C	150	150	150	175	175	150	125	125
Presión, psig	150	150	600	600	600	150	300	300
Razón molar H2/Benceno	1,28	0,64	0,64	1,28	0,64	0,64	0,64	0,32
Benceno WHSV	0,26	0,26	0,52	1,05	1,05	0,52	0,52	0,52
Conversión de benceno, %	72,9	53,9	47,8	82,7	49,6	31,0	24,5	20,9
Conversión de hidrógeno, %	70,2	98,5	97,9	93,8	98,2	51,5	38,6	77,6
<u>Selectividad, % en peso</u>								
Metilciclopentano	0,34	0,2	0,1	0,3	0,2	0,1	0,0	0,0
Ciclohexano	5,6	5,1	13,0	12,6	9,6	4,2	5,8	13,3
CHB	53,0	67,1	67,1	49,0	67,3	73,8	79,0	76,5
MCPB	2,5	2,27	2,17	3,18	3,50	2,19	1,09	0,96
DCHB	32,0	21,7	15,4	27,9	15,8	16,9	12,4	8,1
MCP-CHB	3,4	2,5	1,8	4,2	2,9	1,9	1,2	0,8
<u>Otros</u>	3,1	1,0	0,4	2,7	0,5	0,5	0,2	0,1
Suma	100	100	100	100	100	100	100	99,8

Condición de ensayo nº	29	30	31	32	33	34	35	36
CHB + DCHB sel, %	85,0	88,8	82,5	76,9	83,2	90,8	91,4	84,7
<u>Rendimiento del producto, %</u>								
Ciclohexano	2,7	2,5	6,4	6,2	4,7	2,1	2,8	6,5
CHB	25,8	32,7	32,7	23,9	32,8	36,0	38,5	37,3
DCHB	15,6	10,6	7,5	13,6	7,7	8,2	6,1	4,0
CHB + DCHB	41,4	43,3	40,2	37,5	40,5	44,2	44,5	41,3

5 Usando los datos de ensayo en las Tablas 2 a 5, se evaluó el efecto de las variables de proceso sobre el comportamiento del catalizador. Las variables de proceso tales como la temperatura (abreviada como temp), la presión (abreviada como pres), razón molar H<sub>2</sub>/benceno (Bc) , y benceno WHSV todas ellas demostraron tener un efecto significativo sobre el desempeño del catalizador. La figura 1 muestra su efecto en la conversión de benceno, y en selectividades a ciclohexano (CH), CHB y DCHB. La Figura 2 muestra su efecto en la formación de otros subproductos como el MCP (metilciclopentano), MCPBA (metilciclopentano-benceno), y MCP-CHB (metilciclopentil-ciclohexil benceno). Basándose en estos resultados, fue posible demostrar que usando un catalizador de la familia MCM-22 y un conjunto controlado de condiciones de proceso, se podía producir ciclohexilbenceno con alto rendimiento y con muy baja producción de impurezas indeseables (particularmente ciclohexano, MCP, MCPB y MCP-CHB).

10

## REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un procedimiento para producir ciclohexilbenceno, proceso que comprende poner en contacto benceno e hidrógeno bajo condiciones de hidroalquilación con un sistema catalítico que comprende un molecular tamiz de la familia MCM-22 y al menos un metal de hidrogenación, en el que las condiciones comprenden una temperatura de 140 °C a 175 °C, una presión de 931 kPag a 1207 kPag (135 psig a 175 psig), una relación molar de hidrógeno a benceno de 0,30 a 0,65 y una velocidad espacial horaria en peso de benceno de 0,26 a 1,05 h<sup>-1</sup>.
- 2.** El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las condiciones comprenden una temperatura de 150 °C a 160 °C y/o una presión de 1.000 kPa a 1.069 kPa (145 psig a 155 psig) y/o una razón molar de hidrógeno a benceno de 0,45-0,64 y/o una Velocidad espacial horaria en peso de benceno de 0,3 a 0,6 h<sup>-1</sup>.
- 10 **3.** El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que el tamiz molecular de la familia MCM-22 tiene un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de distancia interplanar  $d$  a  $12,4 \pm 0,25$ ,  $6,9 \pm 0,15$ ,  $3,57 \pm 0,07$  y  $3,42 \pm 0,07$  Angstrom.
- 15 **4.** El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que el tamiz molecular de la familia MCM-22 se selecciona de MCM-22, PSH-3, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, MCM-36, MCM- 49, MCM-56, UZM-8, y mezclas de cualesquiera dos o más de los mismos.
- 5.** El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho al menos un metal de hidrogenación se selecciona de paladio, rutenio, níquel, cinc, estaño y cobalto.
- 6.** El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos 50% en peso del metal de hidrogenación está soportado sobre un óxido inorgánico que es diferente del tamiz molecular.
- 20 **7.** El procedimiento de la reivindicación 6, en el que al menos 75% en peso del metal de hidrogenación está soportado sobre dicho óxido inorgánico.
- 8.** El procedimiento de la reivindicación 7, en el que todo el metal de hidrogenación está soportado sobre dicho óxido inorgánico.
- 25 **9.** El procedimiento de la reivindicación 6, 7 u 8, en el que dicho óxido inorgánico está formando un material compuesto con el tamiz molecular, y el metal de hidrogenación se aplica al óxido inorgánico antes de que el óxido inorgánico esté formando el material compuesto con el tamiz molecular.
- 10.** El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que el óxido inorgánico comprende un óxido de al menos un elemento de los Grupos 2, 4, 13 y 14 de la Tabla Periódica de los Elementos.
- 30 **11.** El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el óxido inorgánico comprende alúmina y/o dióxido de titanio y/u dióxido de circonio.
- 12.** El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, que da como resultado un efluente comprende el producto de ciclohexilbenceno que también contiene dicitclohexilbenceno y al menos parte del dicitclohexilbenceno se pone en contacto con benceno en condiciones de transalquilación para producir aún más ciclohexilbenceno.
- 35 **13.** El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que las condiciones de hidroalquilación se seleccionan para producir un efluente de hidroalquilación total que contenga no más de 3% en peso de ciclohexano y/o no más de 5% en peso de metilciclopentano, metilciclopentilbenceno y metilciclopentil-ciclohexilbenceno en combinación.
- 40 **14.** Un procedimiento para coproducir fenol y ciclohexanona, comprendiendo el procedimiento producir ciclohexilbenceno por el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, oxidar el ciclohexilbenceno para producir hidroperóxido de ciclohexilbenceno y escindir el hidroperóxido de ciclohexilbenceno para producir fenol y ciclohexanona.
- 15.** El método de la reivindicación 14, que comprende además la deshidrogenación de la ciclohexanona para producir aún más fenol.

Conversión de Benceno (%p.)

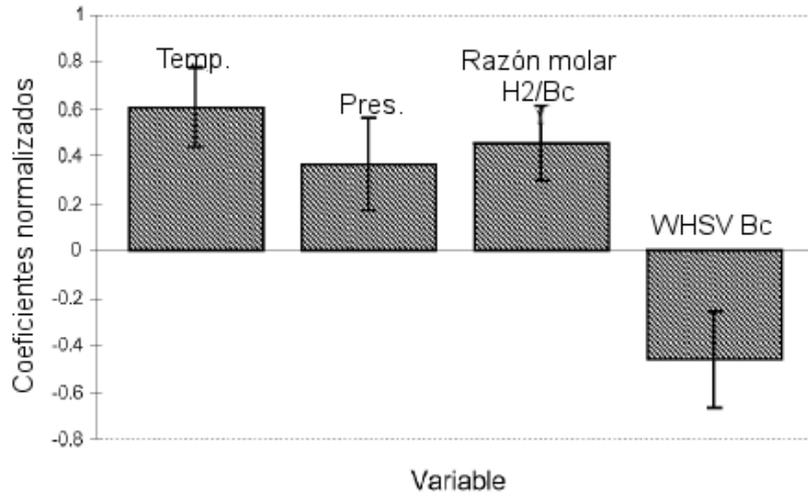


FIGURA 1(A)

Selectividad de CH

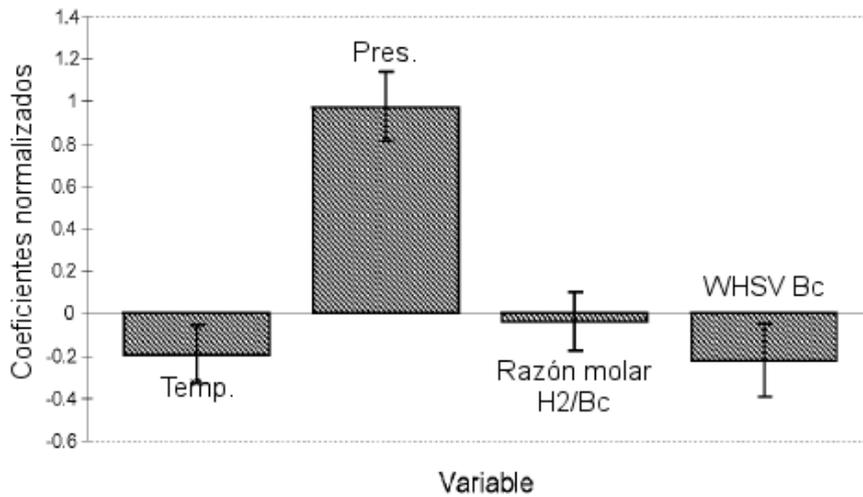


FIGURA 1(B)

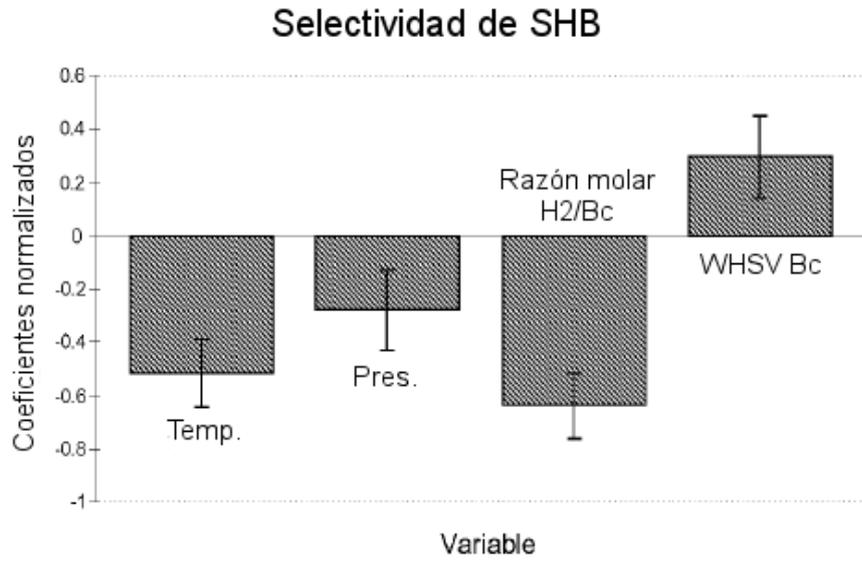


FIGURA 1(C)

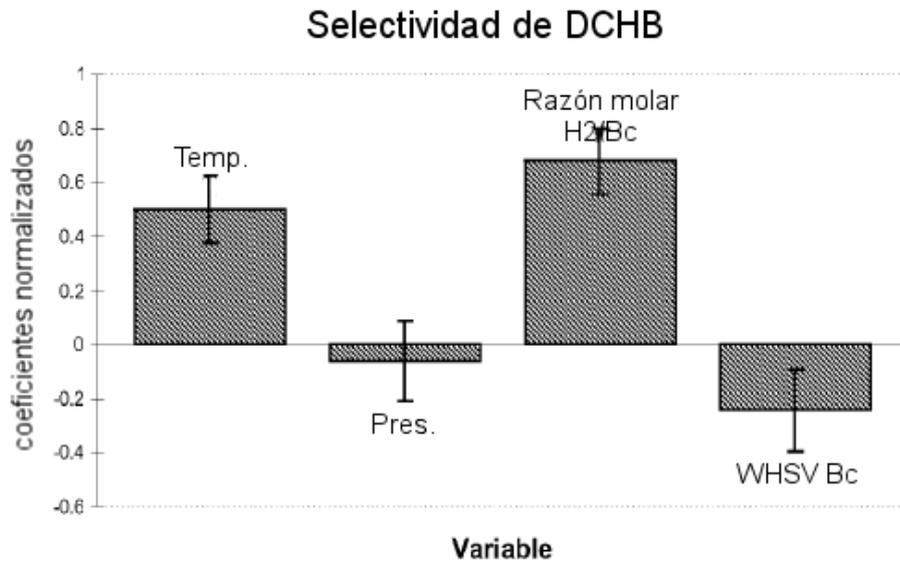


FIGURA 1(D)

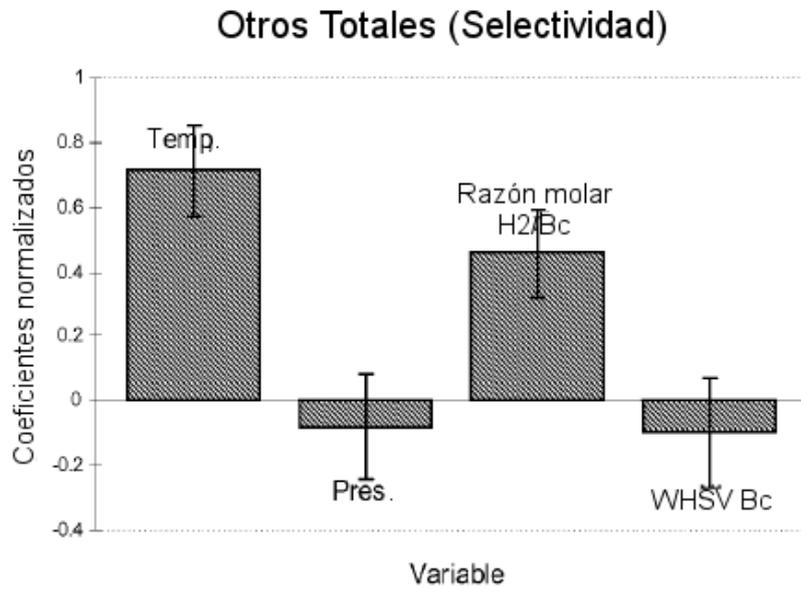


FIGURA 2(A)

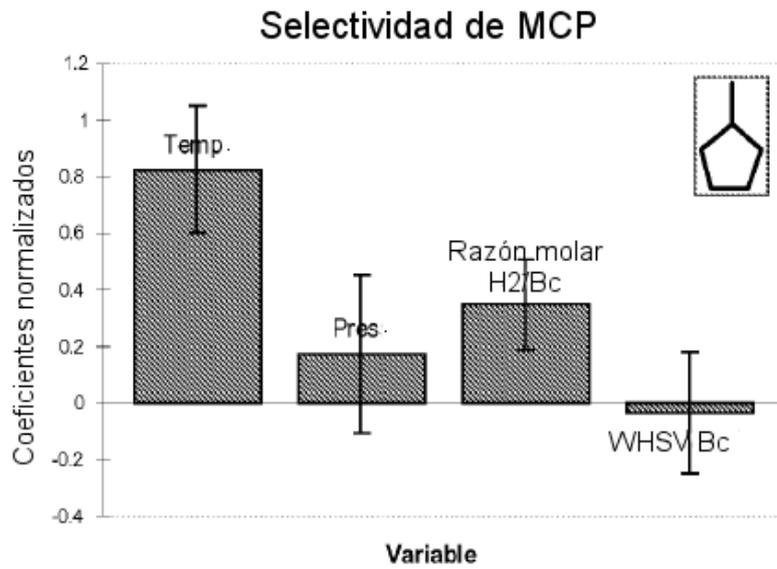


FIGURA 2(B)

Selectividad de MCPB

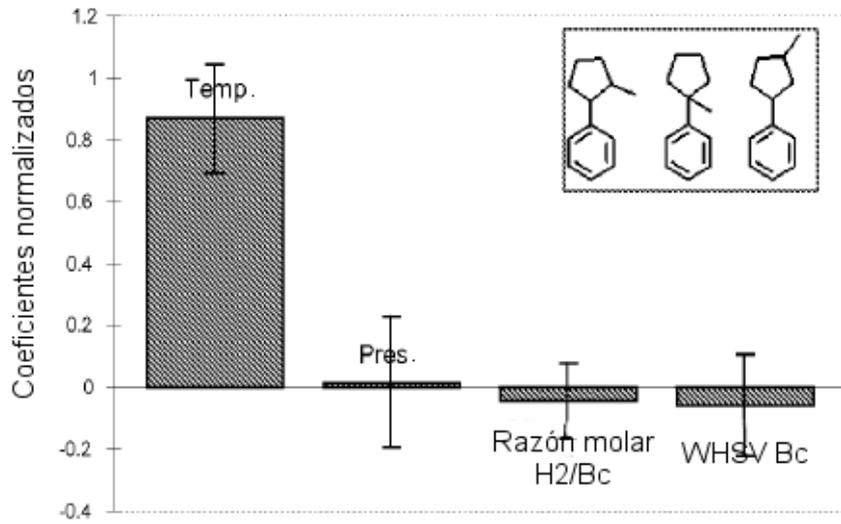


FIGURA 2(C)

Selectividad de MCP-CHB

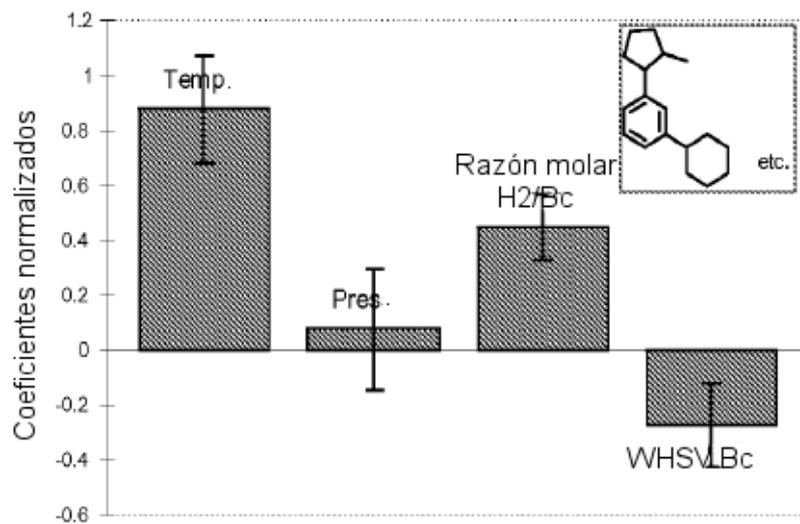


FIGURA 2(D)