

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 587**

51 Int. Cl.:
C07C 37/58 (2006.01)
C07C 39/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10185890 .0**
96 Fecha de presentación: **10.01.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **2279991**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.02.2011**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de fenol**

30 Prioridad:
20.01.2005 IT MI20050062

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2012

73 Titular/es:
versalis S.p.A.
Piazza Boldrini, 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT

72 Inventor/es:
Dalloro, Leonardo;
Cesana, Alberto;
Buzzoni, Roberto;
Genoni, Fausto;
Spano', Guido y
Rivetti, Franco

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

ES 2 388 587 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 la preparación de fenol.

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de fenol mediante la oxigenación directa de benceno.

5 Más específicamente, se refiere a un procedimiento para la preparación de fenol en el que las reacciones mencionadas anteriormente se llevan a cabo en presencia de un catalizador a base de óxidos metálicos multicomponentes.

El fenol es un producto intermedio de gran importancia que se aplica en varios sectores industriales, tales como, por ejemplo, en la producción de policarbonatos u otras resinas fenólicas, en las fibras, detergentes, antioxidantes y numerosos otros campos.

10 El fenol se produce a escala industrial a partir de cumeno, mediante un procedimiento de múltiples etapas que comienza a partir de benceno y propileno y conduce a la formación conjunta de fenol y acetona. La coproducción de acetona puede producir problemas de eliminación en el futuro, ya que se espera un crecimiento más lento en el mercado de este producto con respecto al del fenol.

15 Por lo tanto se está llevando a cabo investigación activamente para un procedimiento comercial alternativo, con objeto de simplificar el procedimiento existente.

Las líneas de investigación seguidas actualmente proponen procedimientos, tanto en fase líquida como gaseosa.

20 En las patentes US nº 6.573.413 y US nº 5.110.995, por ejemplo, un procedimiento de "una etapa" se describe, en fase gaseosa, partiendo directamente de benceno y óxido nitroso (procedimiento Alphox). Uno de los problemas principales de este procedimiento está vinculado a la disponibilidad del oxidante. La producción *ad hoc* de óxido nitroso (N₂O) como oxidante, a partir de amoníaco, es, de hecho, onerosa, mientras que la posibilidad de utilizar N₂O como subproducto de la producción de ácido adípico a partir de fenol, parece ser un factor importante para la viabilidad económica del procedimiento Alphox. Esto, sin embargo, requiere una fuerte integración entre los dos procedimientos, lo cual es desfavorable para el funcionamiento de la dinámica independiente en el mercado de productos.

25 El estudio de los procedimientos alternativos para la preparación de fenol basado en la oxidación directa de benceno, a una temperatura elevada, en fase gaseosa, a través de oxígeno molecular o aire, en presencia de catalizadores de oxidación diferentes, hasta ahora no ha dado resultados aceptables, ya sea con respecto a la seguridad intrínseca del procedimiento o a rendimientos.

30 Desafortunadamente, a las temperaturas utilizadas en estos procedimientos, también tienen lugar grandes oxidaciones del anillo de benceno, que conducen a la formación de productos tales como dióxido de carbono, ácidos o anhídridos carboxílicos, con una consiguiente pérdida de selectividad (USP 5.981.424; GI Panov CAT-TECH 4 (2000), 18-32; J. Plotkin, *European Chemical News* 25/09-1/10 2000, 59-62).

35 Otro inconveniente de la oxidación directa en fase gaseosa, en la que los oxidantes (por ejemplo oxígeno) y los hidrocarburos se alimentan conjuntamente, está representado por la posibilidad de caer dentro de los límites de inflamabilidad o explosividad de la mezcla de reactivos; estos límites se conocen a menudo solamente de manera aproximada, en las condiciones de temperatura, presión, características geométricas de las plantas industriales (P. Arpentier, F. Cavani, F. Trifirò, *The technology of catalytic oxidation*, vol. 2 Safety aspects, Ed. Technip, 2001).

40 Las patentes EP 0 919 531 y EP 0 958 861, describen la oxidación selectiva de benceno, sin producir la rotura del anillo de benceno, operando en fase líquida y utilizando oxidantes tales como peróxido de hidrógeno, en presencia de disolventes específicos y sistemas catalíticos adecuados. Estos procedimientos, sin embargo, no permiten que se alcance un alto nivel de productividad, ya que deben realizarse a bajas conversiones de benceno con el fin de limitar las reacciones de oxidación consecutivas de fenol a los subproductos (catecol e hidroquinona).

45 La solicitud de patente WO 03042146, por ejemplo, se especifica que 111 kg de hidroquinona y catecol (en una mezcla 55/45) se producen en conjunto por cada tonelada de fenol, con una conversión de benceno de 12,2% y una selectividad para fenol de 90%. Hay tal cantidad de estos subproductos que no pueden ser absorbidos por el mercado y por lo tanto deben ser eliminados de los costes adicionales de introducción de al procedimiento.

50 Otro procedimiento de preparación de fenol prevé partir de benceno-dioles, sometiendo estos compuestos a un procedimiento de hidroxigenación con hidrógeno, que funciona en la presencia de agua y con un catalizador a base de elementos del grupo VIB u VIII de la tabla periódica, como se describe en la solicitud de patente europea EP 1 411 038.

El procedimiento integrado para la preparación de fenol descrito en la solicitud de patente italiana EP 1 424 320 A1 en el que los subproductos de reacción hidroquinona y catecol se transforman selectivamente en fenol y se reciclan en las corrientes de flujo de procedimiento, permite eliminar completamente la coproducción de subproductos, obteniendo un aumento en la productividad de fenol.

En la tesis doctoral de M. Orschel "Konventionelle und kombinatorische Suche nach neuen Katalysatoren für die selektive Oxidation von Benzol zu Phenol" (<http://miles.uniduisburg-essen.de/servlets/DocumentServlet?id=754>), se da a conocer la oxidación selectiva de benceno a fenol utilizando óxidos microporosos amorfos mezclados.

5 Los procedimientos para la hidroxilación selectiva de benceno utilizando catalizadores a base de óxidos metálicos multicomponentes, en condiciones no reducidas, es decir, no en presencia de una deficiencia de oxígeno molecular u otros agentes oxidantes, se describen en el documento de patente DE 501467 y en Yamanaka Y. *et al.*, Studies in surface science and catalysis, Elsevier Science B. V., (2000), 130, págs. 809-814.

10 Ahora se ha descubierto que el fenol se pueden preparar a partir de benceno por hidroxilación oxidativa (también denominada oxidación parcial directa) llevada a cabo en un medio reductor, operando en presencia de composiciones catalíticas concretas.

Una reacción llevada a cabo en un medio reductor significa una reacción efectuada con una deficiencia de oxígeno molecular o de otros agentes oxidantes con respecto a la estequiometría de las reacciones.

15 Esta condición se consigue alimentando oxígeno a la reacción u otros agentes oxidantes en cantidades inferiores o nulas con respecto a la cantidad estequiométrica debida al benceno convertido, como se ilustra mejor a continuación.

El objetivo de la presente invención se refiere por tanto a un procedimiento para la preparación de fenol por hidroxilación selectiva de benceno en condiciones reductoras, caracterizado porque dichas reacciones se llevan a cabo en presencia de un catalizador a base de óxidos metálicos multicomponentes, que comprende por lo menos un metal seleccionado de entre los grupos VB, VIB, VIII, IB, IIB, IVA, VA.

20 La capacidad de los catalizadores de la invención de utilizarse en la hidroxilación oxidante reductora de benceno es aún más sorprendente si se considera que la oxidación típica y los catalizadores de reducción no son capaces de efectuar las reacciones descritas, como se demuestra por los ejemplos comparativos indicados.

25 En el caso de hidroxilación oxidante reductora, el oxígeno estequiométrico complementario es proporcionado por el catalizador, que, al mismo tiempo, modifica su composición (fase de conversión de benceno a fenol y fase de reducción del catalizador). En una fase posterior, el catalizador vuelve a su estado original por medio de oxígeno u otro compuesto oxidante (fase de reoxidación del catalizador). Las fases de reacción y reoxidación se efectúan cíclicamente.

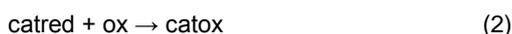
En la etapa de oxidación de benceno a fenol, el catalizador se utiliza en forma oxidada parcial o total, y se mantiene con una deficiencia de oxígeno, o de otro agente oxidante, en las condiciones de reacción.

30 En la práctica, la reacción de oxidación de benceno a fenol se lleva a cabo en ausencia de oxígeno molecular o de otros agentes oxidantes, o alimentando cantidades menores de oxígeno, u otros agentes oxidantes, que la cantidad requerida por la estequiometría del benceno convertido.

35 De la reacción (1), ilustrada a continuación, es evidente que el catalizador participa en la estequiometría de la reacción actuando también como reactivo, cuando está en estado oxidante (catox), capaz de proporcionar parte de su oxígeno y, posteriormente adoptando un estado reducido (catred).

A fin de realizar la reacción catalítica, es necesario que el catalizador reducido sea capaz de recuperar fácilmente el oxígeno de un agente oxidante (por ejemplo aire, oxígeno, N₂O, etc.) para volverse a transformar, en una segunda etapa (2), en un estado de oxidación superior, útil para iniciar un nuevo ciclo oxidativo.

40 El estado de oxidación del catalizador en su forma oxidada puede ser el estado de oxidación máximo o un estado de oxidación intermedio, óptimo para maximizar los parámetros de reacción deseados (rendimientos, productividad, etc.).



en la que ox es uno de los agentes oxidantes anteriormente mencionados.

45 Dentro de la gama de reacciones de oxidación catalítica selectiva, se conoce el enfoque reductor (en adelante denominado "tecnología RedOx") (Ind. Eng. Chem., 41 (6), 1949, página 1227).

Este enfoque fue desarrollado tanto para reacciones de oxidación selectiva como para la deshidrogenación oxidativa.

50 En particular, la tecnología RedOx para reacciones de oxidación selectiva, tal como se hizo en la presente patente, puede remontarse a los conceptos de ingeniería que contemplan el funcionamiento con operaciones periódicas. Los últimos avances de estas tecnologías son descritos por G. Emig y M.A. Liauw en Topics in Catalysis vol. 21, nº. 1-3

(2002), páginas 11-24 y por P. Silveston, R.R. Hudgins, A. Renken en *Catalysis Today* 25 (1995) 91-112.

El procedimiento de oxidación de benceno utilizando la tecnología RedOx se lleva a cabo en un reactor que opera a temperaturas comprendidas entre 150 a 700°C, preferentemente entre 200 y 600°C y aún más preferentemente entre 250 y 550°C, a una presión comprendida entre 0,1 y 100 bar, preferentemente entre 1 y 30 bar, con velocidades espaciales, en términos de velocidad espacial por hora en peso WHSV (gramos de mezcla de alimentación por gramo de catalizador por hora) comprendidos entre 0,01 y 1.000 h⁻¹ preferentemente entre 1 y 100 h⁻¹ y aún más preferentemente entre 2 y 50 h⁻¹.

La reacción puede efectuarse en presencia de un diluyente (N₂, CH₄, H₂O, CO₂, etc.). El sistema catalítico se restablece en un regenerador, a temperaturas superiores a 100°C, restableciendo de este modo un estado oxidativo más útil para el catalizador y, posiblemente, eliminando por lo menos parte de los puntos carbonosos depositados durante la reacción.

El medio oxidante utilizado en este apartado puede constar de oxígeno, aire, mezclas adecuadas de nitrógeno y oxígeno, otros agentes oxidantes tales como, por ejemplo, N₂O y mezclas de los mismos. También es posible la presencia de diluyentes tales como CO₂, H₂O, etc.

La reacción de oxidación del sustrato orgánico se efectúa preferentemente fuera de los intervalos de explosión de la mezcla de reactivo gaseoso para los intervalos de temperatura, presión y oxígeno/aire utilizados.

La reacción de hidroxilación de benceno de la invención se lleva a cabo preferentemente en dos reactores: uno destinado a la reacción, el otro a regeneración.

De esta manera, es posible separar el hidrocarburo del agente oxidante, obteniendo de este modo varias ventajas con respecto a la oxidación en fase gaseosa en la que el sustrato y el agente oxidante se alimentan simultáneamente.

En particular, la separación de las corrientes orgánica y de oxidación en el reactor permite:

- la utilización de aire como agente oxidante en lugar de oxígeno, sin que interfiera el nitrógeno en la separación del producto
- una mayor selectividad, ya que no hay interacción directa entre el sustrato orgánico alimentado y el oxígeno molecular
- la posibilidad de alimentar corrientes más concentradas sin riesgo de explosiones, debido a la separación entre el aire/gas oxidante y los hidrocarburos.
- la formación de un producto más concentrado a la salida del reactor
- optimización de los rendimientos mediante una regulación adecuada de las condiciones de reacción (composición y caudal de alimentación, frecuencias de reoxidación del catalizador, estado de oxidación del catalizador al principio y al final de la fase de reacción).

El procedimiento de hidroxilación selectiva de benceno se efectúa normalmente en varios reactores, uno de los cuales por lo menos está dedicado a la regeneración del catalizador, en este caso por lo menos un reactor se destina a la regeneración del catalizador que se efectúa ya sea por medio de un movimiento físico del catalizador del reactor de reacción al reactor de regeneración, o por medio de un intercambio de flujos entre ellos.

Cuando se utilizan reactores de lecho fluidizado, la reacción y las fases de regeneración puede efectuarse también en el interior del mismo equipo, según el estado de la técnica.

Los reactores de lecho fluidizado del lecho fluidizado rápido, o de tipo elevador-bajante puede utilizarse de manera ventajosa para llevar a cabo la hidroxilación con bajos tiempos de contacto.

Es posible mantener el funcionamiento del reactor durante varios centenares de horas, con los catalizadores y bajo las condiciones operativas más adecuadas, con una conversión de benceno-dioles y una selectividad a fenol > 85%.

Si el funcionamiento del reactor se prolonga, la conversión tiende a reducirse, mientras que la selectividad sigue siendo muy elevada. En esta situación, la temperatura de reacción puede aumentarse progresivamente dentro del intervalo entre 250 y 500°C, y el grado de conversión deseado puede mantenerse.

La razón de la reducción de la actividad es el depósito de material carbonoso sobre el catalizador durante su uso en la reacción. Se ha comprobado que los catalizadores útiles para los fines de la invención pueden someterse a regeneración periódica, sin ningún problema en particular, según lo que se conoce en el estado de la técnica (temperatura de 400 ÷ 550°C, presión de 1 ÷ 3 bar, con mezclas de oxígeno y nitrógeno en una proporción de 0,1 ÷ 20% en volumen y una velocidad espacial de 3.000 ÷ 6.000 h⁻¹, como litros de mezcla de gas/h/litros de catalizador).

La composición catalítica de la invención a base de óxidos metálicos multicomponentes que comprenden al menos un metal seleccionado de los grupos VB, VIB, VIII, IB, IIB, IVA, VA, incluye preferentemente al menos un elemento seleccionado de cobre, vanadio, bismuto, molibdeno, niobio, hierro, tungsteno, zinc, níquel y mezclas de los mismos, que contienen posiblemente antimonio y/o fósforo.

5 La fase activa puede obtenerse según los métodos conocidos en el estado de la técnica, incluyendo precipitación, utilización de soportes, o utilización, en cualquier forma, de mezclas de óxidos u óxidos mixtos (M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, *Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts*, *Catalysis Today* 77 (2003) 299-314).

10 La fase activa se deposita preferentemente sobre un soporte (por ej. alúmina, sílice, etc.) o se forma mediante la utilización de aglutinantes y técnicas conocidos en el estado de la técnica.

15 El catalizador puede formarse convenientemente, por ejemplo, colocándolo sobre soporte, compactándolo (por ejemplo elaboración de comprimidos, extrusión, etc.) o por liofilización, a fin de obtener las formas y dimensiones apropiadas del catalizador para la reacción específica, según los procedimientos conocidos en el estado de la técnica. Se pueden utilizar productos auxiliares, cuando sea necesario, tales como lubricantes a base de ácido esteárico o grafito, etc. Pueden formarse convenientemente precursores sólidos de la fase activa incluso antes de la calcinación final.

20 El catalizador también puede incluir iones metálicos adicionales (agentes dopantes), a fin de mejorar las características Redox, ácido-base y la capacidad de almacenamiento de oxígeno, tales como, por ejemplo: iones metálicos seleccionados del grupo que consiste en metales alcalinos (Na, K) y metales alcalinotérreos (Mg, Ca, Sr), del grupo IVB (preferentemente Ti, Zr, Hf) y VIb, de la serie de lantánidos (La, Ce, Sm, Gd, Dy, Yb) y del grupo de metales nobles (por ejemplo Pt, Pd, Rh, Ru, Ir y mezclas de los mismos).

25 Los metales nobles pueden ser depositados sobre el catalizador por medio de métodos convencionales tales como impregnación, intercambio iónico, secado por pulverización, etc., utilizando una solución de un compuesto de un metal noble. Los compuestos de metales nobles que pueden utilizarse comprenden sales tales como haluros, nitratos, acetatos y sulfatos o soluciones de los mismos.

Algunos ejemplos específicos de los precursores metálicos y sus soluciones, conocidas en el estado de la técnica y fácilmente disponibles en el mercado incluyen, por ejemplo:

30 Hexacloroplatinato dibásico, hexacloroplatinato de potasio, cloruro de tetraminplatino, nitrato de tetraminplatino, hidróxido de tetraminplatino, bisacetilacetato de paladio, tetracloropaladiato de sodio, cloruro de tetraminpaladio, nitrato de rodio, tricloruro de rodio, tricloruro de rutenio y cloro iridato de amonio.

El soporte tratado con el precursor de metal noble puede someterse a tratamiento químico, posiblemente alternado con tratamiento térmico. Un tratamiento químico típico es, por ejemplo, la reducción de metales, previamente impregnados sobre el soporte con un precursor de paladio, con una solución de formiato sódico a 85-95°C, según el estado de la técnica.

35 Los catalizadores contienen preferentemente fases activas de óxido esencialmente en forma cristalina.

Las composiciones de óxidos metálicos multicomponentes son particularmente preferidas, conteniendo al menos una estructura cristalina, que puede estar correlacionada con la estructura de scheelita.

Las estructuras cristalinas que se pueden correlacionar con la estructura de scheelita que tienen las composiciones generales siguientes, son particularmente preferidas:



Una estructura cristalina que puede correlacionarse con la estructura de scheelita se refiere a una fase genérica de ABO_4 con configuración isomorfa a la presente en el mineral Scheelita (CaWO_4).

45 La carga de los distintos iones metálicos A y B pueden ser variadas, compatible con las características de electro-neutralidad cristalina. La fórmula genérica ABO_4 puede incluir por lo tanto óxidos de metal ternario (desde $\text{A}^1 \text{B}^{+7} \text{O}_4$ a $\text{A}^{+4} \text{B}^{+4} \text{O}_4$) o de óxidos metálicos multicomponentes cuya carga iónica satisface requisitos de electro-neutralidad.

Una descripción relativa a los materiales cristalinos de la tipología de scheelita se puede encontrar en R. W. G. Wyckoff "Crystal Structure", vol. 2, segunda edición, página VIII a6 y tabla VIII a5; más indicaciones pueden obtenerse a partir de USP 3.843.553 y USP 3.806.470 Aykan *et al.* (DuPont 1974).

50 La estructura cristalina de la definición que puede correlacionarse da con la estructura scheelita por tanto, también tiene la intención de reivindicar esas variaciones cristalográficas obtenidas mediante sustituciones adecuadas de los iones Ca y W de la estructura clásica. Estas variaciones cristalográficas implican variaciones en la disposición de los

átomos en la celda elemental y por lo tanto en su volumen.

El uso de técnicas difractométricas, por expertos en la técnica, permite detectar la presencia de estructuras cristalinas, que pueden correlacionarse con la estructura de scheelita, que debe desvelarse.

5 Más específicamente, la presencia de esta estructura cristalina puede desvelarse utilizando la difracción de rayos X (XRD).

Los espectros de difracción en relación con estas estructuras cristalinas pueden diferir entre sí, ya sea debido al efecto de los diferentes volúmenes de las células o al efecto de las sustituciones isomórficas; a veces también puede conseguirse disminuir la simetría de la red.

10 Un difractor de polvo automático X'Pert $\theta/2\theta$ de Philips con una geometría de Bragg-Brentano se utiliza para los catalizadores mencionados en esta patente, utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$ X con $\lambda = 1.5416 \text{ \AA}$ y una potencia de 1,6 Kw; el intervalo angular utilizado es de 5 a 90° (2θ) con un tamaño de escalón de $0,02^\circ(2\theta)$ y tiempos de adquisición de 10 segundos por escalón.

15 La estructura de la scheelita se puede reconocer, por difracción de rayos X, utilizando los diversos métodos conocidos por los expertos en este campo, en particular puede utilizarse la información contenida en la base de datos PDF-2 (Powder Diffraction File) publicada por ICDD[®] (The International Centre for Diffraction Data[®]).

Los materiales que tienen una estructura de scheelita o que pueden correlacionarse con la misma, del tipo $\text{Bi}_{(1-x/3)}\text{V}_{(1-x)/w}\text{Nb}_{(1-x)(1-w)}\text{Mo}_x\text{O}_4$, pueden identificarse por medio de difractogramas que figuran en las fichas de referencia, tales como 14-0688 (BiVO_4 , $x = 0$, $w = 1$), 85-629 ($x = 0,21$, $w = 1$), 85-630 ($x = 0,37$, $w = 1$), 85-631 ($x = 0,55$, $w = 1$) y 70-0031 ($\text{Bi}_3(\text{FeO}_4)\text{MoO}_4)_2$.

20 Los materiales con una estructura de scheelita, o que puede correlacionarse con ésta, del tipo $\text{Cu}_{(1-z)}\text{Zn}_z\text{W}_{(1-y)}\text{Mo}_y\text{O}_4$ se pueden identificar por medio de cristalogramas contenidos en las fichas de referencia tales como 88-0269 (Scheelita Cu-intercambiado).

La presencia de otras fases cristalinas a base de óxidos ha demostrado ser sumamente ventajosa para la producción de fenol.

25 El catalizador también puede contener materiales con una estructura cristalina o amorfa no de scheelita, que procede, por ejemplo, de algunos de los precursores utilizados.

30 El catalizador también puede contener ventajosamente materiales, también con una estructura cristalina o amorfa no de scheelita, capaz de aumentar la capacidad de almacenamiento de oxígeno de la estructura (OSC, capacidad de almacenamiento de oxígeno), tales como óxidos de lantánidos (LnO_x) y, en particular, óxido de cerio, o mezclas de los mismos con otros óxidos, por ejemplo óxido de cerio, óxido de circonio.

Los óxidos o mezclas de óxidos típicos pueden ser a base de lantano, cerio, praseodimio, neodimio, europio, samario, gadolinio, óxidos de lantánidos (Lantánidos se indican abreviado por Ln, sus óxidos por LnO_x) o mezclas de los mismos también se puede utilizar como soporte y/o en la formulación del aglutinante.

35 De conformidad con lo que se especifica más arriba, el catalizador puede constar no sólo de materiales de óxido con una estructura de scheelita; ejemplos de componentes sin scheelita pueden ser iones alcalinos o alcalinotérreos, metales nobles o compuestos de los mismos bajo un estado de oxidación más alto o una mezcla de los mismos.

No existen restricciones específicas en los métodos de formación del catalizador, debido a la versatilidad de la fase activa.

40 Algunos ejemplos ilustrativos, que no deben considerarse de ninguna manera como limitativos del alcance de la invención, se proporcionan a continuación para una mejor comprensión de la presente invención y para su realización.

Ejemplos

Ejemplos de preparación del catalizador

Ejemplo 1

45 Catalizador del tipo $\text{Bi}_{(1-x/3)}\text{V}_{(1-x)/w}\text{Nb}_{(1-x)(1-w)}\text{Mo}_x\text{O}_4$

A. 7,22 g de (meta)vanadato amónico [NH_4VO_3 ; análisis > 99,5%; P.M. 116,98; CAS 7803-55-6] se disuelven, a 80°C , en 450 g de agua desmineralizada y se lleva a pH 10 mediante hidróxido de amonio al 32% (peso final de la solución 340 g, debido a la evaporación parcial).

50 B. 17,2 g de nitrato de bismuto pentahidratado [$(\text{BiNO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; análisis 98%; P.M. 485,08; CAS 10035-06-0] se disuelven en una solución de 500 g de agua desmineralizada y 5,0 g de una solución de ácido nítrico al 65%.

C. 195,4 g de 340 g residuales de la solución A se mezclan con la solución B. El disolvente se evapora a 80°C, con agitación magnética. El producto sólido obtenido de este modo se seca en una estufa a 120°C durante 18 horas y a continuación se calcina a 500°C durante 4 horas.

La relación molar de los reactivos es tal que:

$$5 \quad x = 0; w = 1 \text{ en } \text{Bi}_{(1-x/3)}\text{V}_{(1-x)w}\text{Nb}_{(1-x)(1-w)}\text{Mo}_x\text{O}_4.$$

El espectro de difracción de rayos X del material obtenido de este modo tiene los picos típicos de Clinosbivanita (BiVO_4 , ficha 14-0688).

Ejemplo 2

Catalizador del tipo $\text{Bi}_{(1-x/3)}\text{V}_{(1-x)w}\text{Nb}_{(1-x)(1-w)}\text{Mo}_x\text{O}_4$.

10 A. 4,74 g de cloruro de niobio [NbCl_5 ; análisis 99,8%; P.M. 270,16] se vierten, con agitación magnética, en un vaso que contiene 50 g de agua desmineralizada. Después de aproximadamente 5 minutos, toda la mezcla se lleva a pH 8 por medio de soluciones de hidróxido de amonio al 32%. El precipitado se filtra y se lava con cuidado con aproximadamente 500 ml de agua desmineralizada. El sólido obtenido de este modo se disuelve, a 90°C, en una solución que contiene 140 g de agua desmineralizada y 16 g de ácido oxálico.

15 B. Se prepara una solución consistente en 5,08 g heptamolibdato de amonio tetrahidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; análisis 81,0 ÷ 83,0% (MoO_3); P.M. 1235,86; CAS 12054-85 -2] y 2,055 g de (meta) vanadato de amonio (NH_4VO_3 ; análisis > 99,5%; P.M. 116,97; CAS 7803-55-6) disuelto en 400 g de agua desmineralizada, a 80°C, se lleva a pH 10 por medio de una solución de hidróxido amónico al 32%.

20 C. Las soluciones preparadas en los apartados A y B se mezclan y se añade una tercera solución, consistente en 50 g de agua desmineralizada, 7 g de ácido nítrico al 65% y 26,35 g de nitrato de bismuto pentahidratado $[(\text{BiNO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; análisis 98%; P.M. 485,08; CAS 10035-06-0]. El disolvente se evapora a 120°C en agitación magnética. El producto sólido obtenido de este modo se seca en una estufa a 120°C durante 18 horas, y a continuación se calcina a 500°C durante 4 horas.

La relación molar de los reactivos es tal que:

$$25 \quad x = 0,45; w = 0,5 \text{ en } \text{Bi}_{(1-x/3)}\text{V}_{(1-x)w}\text{Nb}_{(1-x)(1-w)}\text{Mo}_x\text{O}_4.$$

El análisis XRD del material obtenido de este modo muestra una configuración cristalina que se puede atribuir a las estructuras cristalinas que estén en correspondencia con las estructuras desordenadas scheelita tales como las, ya mencionadas, presentes en óxidos mixtos de bismuto, hierro y molibdeno (por ej. $\text{Bi}_3(\text{FeO}_4)(\text{MoO}_4)_2$, ficha 70-0031). El análisis XRD del material también muestra una configuración cristalina que se puede atribuir a estructuras de scheelita tales como las mencionadas en el Ejemplo 1, Ejemplo 3 y Ejemplo 4.

Ejemplo 3

Catalizador del tipo $\text{Bi}_{(1-x/3)}\text{V}_{(1-x)w}\text{Nb}_{(1-x)(1-w)}\text{Mo}_x\text{O}_4$.

35 Se prepara una solución consistente en 3,0 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; análisis 81,0 ÷ 83,0% (MoO_3); P.M. 1235,86] y 5,38 g de (meta)vanadato de amonio (NH_4VO_3 ; análisis > 99,5%; P.M. 116,97) disuelto en 400 g de agua desmineralizada, a 80°C, se lleva a pH 10 por medio de una solución de hidróxido de amonio al 32%. Se añade una solución, consistente en 60 g de agua desmineralizada, 6 g de ácido nítrico al 65% y 27,83 g de nitrato de bismuto pentahidratado $[(\text{BiNO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; análisis 98%; P.M. 485,07]. El disolvente se evapora a 80°C bajo agitación magnética. El producto sólido obtenido de este modo se seca en una estufa a 120°C durante 66 horas, y luego se calcina a 500°C durante 4 horas.

40 La relación molar de los reactivos es tal que:

$$x = 0,27; w = 1 \text{ en } \text{Bi}_{(1-x/3)}\text{V}_{(1-x)w}\text{Nb}_{(1-x)(1-w)}\text{Mo}_x\text{O}_4.$$

El análisis por XRD del material obtenido de este modo muestra una configuración cristalina que se puede atribuir a estructuras de scheelita tales como las que aparecen en las fichas 14 a 0688 (BiVO_4 ; $x = 0, w = 1$), 85-629 ($x = 0,21, w = 1$), 85-630 ($x = 0,37, w = 1$), 85-631 ($x = 0,55, w = 1$).

Ejemplo 4

Catalizador del tipo $\text{Bi}_{(1-x/3)}\text{V}_{(1-x)w}\text{Nb}_{(1-x)(1-w)}\text{Mo}_x\text{O}_4$.

45 Se prepara una solución consistente en 5,08 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; análisis 81,0 ÷ 83,0% (MoO_3); P.M. 1235,85] y 4,11 g de (met)vanadato de amonio (NH_4VO_3 ; análisis > 99,5%; P.M. 116,97) disuelto en 400 g de agua desmineralizada, a 80°C, se lleva a pH 10 mediante una solución de hidróxido de

amonio al 32%. Se añade una solución, consistente en 60 g de agua desmineralizada, 6 g de ácido nítrico al 65% y 26,35 g de nitrato de bismuto pentahidratado [(BiNO₃)₃*5H₂O; análisis 98%; P.M. 485,07]. El disolvente se evapora a 80°C con agitación magnética. El producto sólido obtenido de este modo se seca en una estufa a 120°C durante 18 horas, y a continuación se calcina a 500°C durante 4 horas.

5 La relación molar de los reactivos es tal que:

$$x = 0,45; w = 1 \text{ en } \text{Bi}_{(1-x/3)} \text{V}_{(1-x)w} \text{Nb}_{(1-x)(1-w)} \text{Mo}_x\text{O}_4.$$

El análisis por XRD del material obtenido de este modo muestra una configuración cristalina que se puede atribuir a estructuras de scheelita tales como las que aparecen en las fichas 14 a 0688 (BiVO₄; x = 0, w = 1), 85-629 (x = 0,21, w = 1), 85-630 (x = 0,37, w = 1), 85-631 (x = 0,55, w = 1).

10 Ejemplo 5

Catalizador del tipo Cu_(1-z)Zn_zW_(1-y)Mo_yO₄.

Se prepara una solución consistente en 60,15 g de sulfato de cobre pentahidratado (CuSO₄*5H₂O; análisis > 99%; P.M. 249,68; CAS 7758-99-8) en 1.500 g de agua desmineralizada y la solución se lleva a ebullición. Se añade una segunda solución, preparada disolviendo 115 g de tungstato de sodio dihidratado (Na₂WO₄*2H₂O; análisis > 99%; P.M. 329,85; CAS 10213-10-2) en 1.150 g de agua desmineralizada. La suspensión se agita durante 5 horas a 50°C y se deja reposar durante una noche a temperatura ambiente. El sólido se separa por filtración y se lava con aproximadamente 5 litros de agua desmineralizada. El sólido se seca en una estufa a 120°C durante 15 h y se calcina a 600°C durante 48 h.

El análisis XRD del material obtenido de este modo muestra una configuración cristalina compatible con las estructuras de scheelita intercambiadas tales como las que aparecen en la ficha 88-0269 Scheelita (Cu-intercambiado) - Cu(WO₄). A fin de limitar la formación de fases del tipo CuO, se prefirió la precipitación con una deficiencia de iones de Cu.

Ejemplo 6

Catalizador del tipo Cu_(1-z)Zn_zW_(1-y)Mo_yO₄/LnO_x.

Se prepara una solución, consistente en 24,42 g de para-tungstato de amonio [(NH₄)₁₀W₁₂O₄₁*H₂O; análisis 99,99%; P.M. 3060,46; CAS 11120-25-5] y 400 g de desmineralizada agua, agitando a 70°C. Se prepara una segunda solución disolviendo 22,4 g de nitrato de cobre trihidratado (Cu(NO₃)₂*3H₂O; análisis > 99%; P.M. 241,60; CAS 10031-43-3) y 8,995 g de nitrato de cerio hexahidratado (CeN₃O₉*6H₂O; 99%; P.M. 434,22; CAS 10294-41-4) en 150 g de agua desmineralizada. Las dos soluciones se unen y se secan por calentamiento a 120°C, con agitación. La mezcla se seca a 120°C durante 15 h, y se calcina a 600°C durante 48 h.

El análisis XRD del material obtenido de este modo presenta una configuración cristalina compatible con estructuras de scheelita intercambiadas tales como las que aparece en la ficha 88-0269, Scheelita (Cu-intercambiado) - Cu(WO₄).

Cabe señalar que, debido a fenómenos de hidratación, el valor de cobre del precursor nitrato de cobre debe considerarse que es aproximadamente 15% menor que el contenido del producto comercial.

Ejemplo 7

Catalizador del tipo Cu_(1-z)Zn_zW_(1-y)Mo_yO₄.

Se prepara una solución, consistente en 9,015 g de sulfato de cobre pentahidratado (CuSO₄*5H₂O; análisis > 99%; P.M. 249,68; CAS 7758-99-8) y 2,18 g de sulfato de zinc monohidratado ((ZnSO₄*H₂O; análisis > 97,5%; P.M. 179,45; CAS 7446-19-7) en 300 g de agua. La mezcla se lleva al punto de ebullición y se añaden a continuación 230 g de una solución de tungstato sódico al 10% en agua (CAS 10213-10-2). La mezcla se enfría a 50°C y se mantiene a esta temperatura durante 4 h. El precipitado se envejece durante una noche a temperatura ambiente, se filtra, se lava, se seca a 120°C durante 15 h, y se calcina a 600°C durante 48 h.

Por lo que respecta a la presente invención, los catalizadores típicos de oxidación y reducción de la técnica conocida pueden adoptarse, como ejemplos comparativos útiles.

Ejemplo 8 (comparativo)

Un ejemplo típico de oxidación, en particular utilizando un método "tecnología RedOx", es descrito por R.M. Contractor *et al.* en *Catalysis Today*, 1 (1987) 49-58 para la oxidación de butano a anhídrido maleico con catalizadores VPO. Como ya se mencionó anteriormente, este procedimiento es una de las tecnologías RedOx, tal como se define en la presente patente, que ha alcanzado uno de los estados de más alto nivel de avance a escala industrial. En la presente memoria se describe la síntesis de una fase activa después de un procedimiento similar al

descrito en el artículo anterior.

5 En un matraz de vidrio se cargan 90 ml de alcohol isobutílico y 60 ml de alcohol bencílico, y se añaden 15 g de pentóxido de vanadio (V_2O_5 ; análisis > 99,6%; P.M. 181,88; CAS 1314-62-1). La mezcla se calienta en un baño con calentamiento, se calienta a reflujo durante 6 horas a 130°C, y a continuación se deja reposar durante una noche a temperatura ambiente. Se añaden posteriormente 21,8 g de ácido fosfórico (H_3PO_4 ; valor 85%; CAS 766-38-2) y la mezcla se calienta a 130°C, a reflujo, durante 4 h más. Después de enfriar, el producto se filtra y se seca al aire durante 15 horas a 120°C. Parte de la muestra seca se calcina a 400°C durante 4 h en aire.

10 Como se indica en el artículo anterior, para los catalizadores óptimos, es esencial preparar la fase cristalina $(VO)_2P_2O_7$ por medio del precursor $(VO)_2H_2O(PO_3OH)_2$: estas dos fases se identificaron, por difracción de rayos X, en la muestra calcinada y en la muestra seca, respectivamente.

Ejemplo 9 (comparativo)

15 Por lo que respecta a la presente invención, los catalizadores de reducción disponibles en el mercado se pueden adoptar como ejemplos comparativos útiles. Se pueden utilizar catalizadores a base de cobre sobre soporte de alúmina, por ejemplo, tales como el catalizador T-4489 producido y comercializado por Süd-Chemie, Inc., cuya descripción se puede encontrar en la bibliografía técnico-comercial proporcionada por el productor.

Ejemplos de resultados catalíticos

Hidroxilación de benceno: Técnica experimental del ensayo catalítico

20 La utilización de un sistema de ensayo catalítico que permite un estudio eficaz, económico y generalizado de las condiciones óptimas de reacción de cada catalizador, representa, para la reacción en cuestión, una mejora significativa con respecto al estado actual de la técnica. En este sentido, el objetivo principal de comparar rápidamente numerosos catalizadores dentro de una amplia variedad de condiciones de reacción puede tener preferencia con respecto a la precisión cuantitativa. En una prueba en condiciones reductoras, en la que el estado de oxidación del catalizador está en constante evolución, la rapidez de la prueba de medición es fundamental para una descripción precisa de los resultados catalíticos.

25 La técnica de espectroscopia de masas (por sus siglas en inglés, MS) es bien conocida por sus propiedades analíticas rápidas y gran sensibilidad por la identificación de subproductos, sobre todo en las muestras con un número relativamente limitado de especies químicas simultáneamente presentes.

30 Los espectrómetros de masas disponibles en el mercado permiten que detectar componentes a aproximadamente una parte por millón (1 ppm) y pueden alcanzar, también en el caso de los modelos económicos, hasta aproximadamente diez partes por billón (10 ppb = 0,01 ppm). Además, mediante el acoplamiento del espectrómetro de masas con un reactor que opera a una temperatura y el flujo controlados y modificable con los ensayos en curso, es posible estudiar una amplia gama de condiciones de operación para cada catalizador: pueden analizarse normalmente 1 ÷ 60 masas (seleccionadas) por segundo con los instrumentos más sofisticados incluso 100 masas/s pueden alcanzarse y superarse. Por estas razones, el espectrómetro de masas se utiliza ampliamente en los casos
35 en los que se requiere un método combinado o tipología experimental, asimilable, acoplado a la necesidad de ser capaz también de detectar bajas concentraciones del producto deseado y posibles subproductos (por ejemplo USP 6.440.745 - USP 6.316.616 - USP 6.323.366).

40 Además adaptándose a las exigencias de esta investigación, el espectrómetro de masas (MS) permite una estimación rápida y suficientemente precisa de la selectividad del procedimiento catalítico, referente a la maximización del producto deseado y la minimización de los subproductos.

Con el método utilizado, para cada catalizador, es posible modificar numerosas condiciones de operación (por ejemplo, temperatura, tiempo de contacto, presión parcial, estado de oxidación del catalizador, etc.) y los resultados se pueden evaluar en tiempo real durante la reacción.

45 La instrumentación utilizada se define por lo tanto como TTPC-MS (Espectrometría Química de Masas programada por temperatura y tiempo).

Hidroxilación de benceno: Procedimiento de operación de la prueba catalítica

A menos que se indique expresamente, los resultados se refieren a pruebas llevadas a cabo en condiciones estándar, tal como se describe a continuación.

50 La reacción se lleva a cabo, en fase de vapor, en un reactor de lecho fijo en U (material = cuarzo, longitud total = 320 mm), cuyas dos ramas tienen diferentes diámetros internos para obtener tanto un precalentamiento eficaz de la alimentación como también una rápida transferencia, sin remezclado, de los productos que el espectrómetro (zona de alimentación: $\varnothing_{int} = 4,0$ mm, longitud = 120 mm, zona de desorción del producto: $\varnothing_{int} = 1,2$ mm). El reactor está equipado con una vaina lateral externa cerca del catalizador, con un termopar fino ($\varnothing_{ext} = 0,5$ mm) del tipo K.

El reactor se coloca en una estufa tubular con calentamiento eléctrico controlado por un programador de temperatura.

La carga de catalizador es generalmente 0,2 g, tiene un tamaño de malla de 42-80 y está colocada en una capa de lana de cuarzo.

- 5 El catalizador se mantiene inicialmente en una corriente de 25 ml/min de gas inerte (generalmente N₂, en algunos casos He) a 120°C durante al menos dos horas.

10 Al final de esta fase, se alimenta una corriente adicional de N₂ (generalmente 25 ml/min, pero puede variarse, posiblemente también durante la prueba), previamente barboteado en benceno (generalmente mantenido a 25°C, pero la temperatura también puede variarse opcionalmente durante la prueba para cambiar la presión parcial de benceno).

15 En estas condiciones (25 ml/min de N₂ barboteado en benceno a 25°C), con el sistema de saturación utilizado, se alimentan aproximadamente 0,7 gramos de benceno en cada hora de la prueba, obteniéndose una presión parcial de 0,06, por consiguiente una GHSV = 44.000 h⁻¹ (velocidad espacial horaria del gas, expresada en litros de gas pasado a través del reactor por litro de catalizador por hora), si se calcula a la temperatura de reacción de 550°C y considerando una densidad aparente media de los catalizadores de 1 g/ml, tiempo de contacto = 0,08 s, WHSV = 22 h⁻¹ (calculada, como se ha definido anteriormente, con respecto a la mezcla de alimentación total por gramo de catalizador por hora).

20 En las condiciones descritas, la señal correspondiente a la unidad de masa atómica 78 (UMA 78), que puede atribuirse al ion molecular del benceno, alimentado sin reacción, tiene, en todas las pruebas valores de corriente iónica (C.I.) de 3,0⁻⁷ > C.I. > 1,5⁻⁷. Presiones parciales de benceno igual a 0,06, correspondientes a la concentración de benceno en fase gaseosa de 6% (vol/vol), pueden estar asociadas a estos valores de corriente iónica.

El calentamiento del reactor desde una temperatura de 120°C hasta la temperatura máxima de medición, generalmente 550°C, tiene lugar con un aumento de 11°C/min, posteriormente se mantiene una temperatura constante.

25 Los análisis se llevan a cabo en la fase gaseosa, en continuo, tanto durante el calentamiento y durante la isoterma. Debido al método reductor (insuficiencia/falta de oxidantes en fase gaseosa), el tiempo y la velocidad de reacción, a una cierta temperatura, contribuyen a determinar el estado de oxidación del catalizador, el estado de oxidación en superficie del catalizador es particularmente importante para la reactividad.

30 El análisis del producto se lleva a cabo con dos sensibilidades diferentes: exploración desde 1 hasta 80 UMA, intervalo amplificador de la intensidad de la corriente iónica (a.b.I.C) de 1⁻⁶ amperios y exploración de 1 a 180 UMA, con una a.b.I.C de 1⁻⁹ amperios. Este método de procedimiento (de exploración simultánea a sensibilidades diferentes) debe considerarse decisivo para la identificación de los productos que no son visibles a baja sensibilidad. El método de análisis permite efectuar una exploración completa cada minuto de análisis.

35 De esta manera, una exploración completa, con rampa de temperatura, se lleva a cabo aproximadamente cada 11°C. La prueba continúa a continuación isotérmicamente, registrando hasta 300 pares de espectros.

El análisis se lleva a cabo con muestreo continuo en línea directamente en la fase gaseosa, sin separación cromatográfica.

40 La línea después del reactor se calienta a una temperatura constante de 120°C. La presión residual de la línea se controla por medio de una unidad de medición Pirani-Penning. El espectrómetro MS y la parte final de la línea se evacúan utilizando la bomba turbo-molecular de dos etapas del propio espectrómetro, hasta una presión residual de 133 Pa (1 torr) en la cámara de muestreo y aproximadamente 8,1 10⁻⁴ Pa (6,1·10⁻⁶ torr) en el espectrómetro de masas MS. El instrumento de medición es un espectrómetro de masas modelo Thermostar suministrado por Balzers. El programa de gestión de datos es suministrado por el constructor y permite seleccionar hasta 63 masas durante un período (o hasta 300 masas en exploración continua) que debe controlarse y adquirir. El espectro de masas indica por lo tanto todos los picos, el fundamental y fragmentaciones, de los productos de reacción y los reactivos no convertidos. La identificación de los compuestos de gran interés, es decir, el benceno (unidad de masa atómica - UMA 78, 51, 52, 50, 39, 63, 77), fenol (UMA 94, 66), dióxido de carbono (UMA 44, 28) y agua (UMA 18,17) es suficientemente fiable, ya que las fragmentaciones no se superponen. La falta de superposición de los picos permite evitar métodos de optimización de los mínimos cuadrados en la matriz de C.I., para identificar las porciones de C.I. de cada pico único, pertenecientes a diferentes compuestos.

45 En este caso, que debe considerarse una excepción, los productos se correlacionan correctamente con una sola C.I., o un par de C.I.. El fenol se reconoce, por ejemplo, por se estima semicuantitativamente a partir de la C.I. de UMA 94, posiblemente validado por el valor C.I. de UMA 66. Otros subproductos de reacción son el anhídrido maleico (UMA 26, 54, 28, 98), ciclohexenona (UMA 68, 96), dibenzofurano (168, 139, 84) y benzofurano (118, 89).

55 Todos los compuestos fueron confirmados por GC-MS en fracciones medias de condensado de gas portador que

sale del reactor.

La intensidad de cada UMA es proporcional a la cantidad de fragmento mencionado y es, en el análisis final, una vez conocida la intensidad relativa de los picos de fragmentación típicos del producto en cuestión, proporcional a la presión parcial/concentración del producto en la fase gaseosa analizada.

- 5 Para todas las moléculas consideradas, el ion molecular resulta ser el caracterizado por una intensidad mayor, con la excepción de anhídrido maleico para el que el ion en UMA 26 se prefiere al ion molecular (porcentaje de abundancia relativa, AR% UMA 98 ≈ 8).

10 Para las moléculas consideradas, con la excepción de anhídrido maleico ya mencionado, la intensidad del ion molecular puede estar directamente correlacionada, semicuantitativamente, con la concentración del producto en la mezcla gaseosa.

15 La determinación de las concentraciones relativas es sin embargo de una naturaleza semicuantitativa debido a las incertidumbres y a la falta de homogeneidad en relación con factores, conocidos en el estado de la técnica, tales como la eficiencia de ionización, el efecto chorro separador (el sistema de muestreo tiende a enriquecer la mezcla para analizarse en productos pesados), etc, que son difíciles de cuantificar para una determinación más precisa en la mezcla de gases compleja considerada.

20 La regeneración del catalizador tras el experimento actividad catalítica se efectúa en el mismo reactor utilizado para la reacción, sin retirar el catalizador. Las condiciones operativas son las siguientes: temperatura comprendida entre 350 y 550°C, presión = 1-1,2 bar, concentración de oxígeno = 0,1-20% y velocidad espacial GHSV = 10.000 ÷ 50.000 h⁻¹. En particular, el tratamiento se activa con una corriente de nitrógeno solo, a la que se añade progresivamente un flujo igual de aire (en aproximadamente 1 hora), el flujo de nitrógeno posteriormente reducido progresivamente a la unidad se anula (en aproximadamente 1 hora). El tratamiento se prolonga durante 1 a 10 horas. Al final del tratamiento de regeneración del reactor se lava con nitrógeno durante 5 minutos a la misma temperatura y luego se enfría bajo una corriente a 120°C, tras lo cual el ciclo de reacción se puede reiniciar, en un medio reductor como se describió anteriormente.

25 Los catalizadores ensayados demostraron ser estables a por lo menos doce ciclos de reacción y regeneración.

Por las razones expuestas anteriormente, los datos catalíticos deben ser considerados semicuantitativos, y en consecuencia los ejemplos 10 a 20 indican los datos de actividad expresados como un valor C.I. para una determinada temperatura (correspondiente a un ciclo de medición determinado); las actuaciones catalíticas se estiman sin embargo mediante el cálculo de la conversión y la selectividad al fenol según las fórmulas siguientes.

30 Para la conversión > 10%

La diferencia entre la intensidad de la señal del benceno en presencia y en ausencia de una reacción es significativa y por lo tanto:

$$\text{Conversión \%} = \text{C\%} = \frac{(\text{C.I. UMA 78 dentro}) - (\text{C.I. UMA 78 fuera})}{\text{C.I. UMA 78 dentro}}$$

$$\text{Rendimiento \%} = \text{Y\%} = 100 \cdot \frac{\text{C.I. UMA 94}}{\text{C.I. UMA 78 dentro}}$$

35 Selectividad \% = S\% = 100 * Y\% / C\%

en las que:

(C.I. UMA 78 dentro) = corriente iónica de masa atómica 78 (benceno), sin reacción,

(C.I. UMA 78 fuera) = corriente iónica de masa atómica 78 (benceno) con reacción,

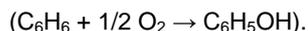
(C.I. UMA 94) = corriente iónica de masa atómica 94 (fenol producido).

40 Para la conversión <10%

Los valores de conversión son bajos y no pueden por tanto estimarse a partir de la diferencia de las intensidades de la característica de pico del reactivo con o sin reacción; cuando los productos de combustión son, además de fenol, los únicos productos formados en una cantidad significativa, la conversión viene determinada por el dióxido de carbono



y por el fenol



Los valores de reactividad típicos se estiman por lo tanto de la forma siguiente:

Conversión % = C% = 100 * [(C.I. UMA 94) + (C.I. UMA 44)/6]/C.I. UMA 78 dentro)

en la que: (C.I. UMA 44) = unidad de corriente iónica de masa atómica 44 (dióxido de carbono producido).

El % de rendimiento y el % de selectividad se calculan como en el caso anterior.

Ejemplos 10 a 20

- 5 Los ejemplos descritos se llevaron a cabo según el procedimiento ilustrado anteriormente. La estimación de los parámetros tales como la conversión, la selectividad y el rendimiento se efectúa según se describe en el apartado anterior.

Las condiciones de operación adoptadas y los resultados catalíticos estimados se especifican en las tablas.

Ejemplo 10

Catalizador	
Tipo de catalizador	Bi V Nb Mo
Preparación del catalizador (véase)	Ejemplo 2
Condiciones operativas	
Temperatura de la medición °C (número de ciclos)	550 (49)
WHSV (h ⁻¹) (α)	22; (3,5)
Resultados catalíticos	
UMA 78 amps alimentados (E-10) (β)	2600
UMA 94 amps (E-10) (χ)	0,44
UMA 44 amps (E-10) (χ)	270
UMA 78 amps (E-10) (χ)	2600
Rendimiento estimado, %	0,02
Conversión estimada, %	2
Selectividad estimada, %	1
Notas: α = WHSV [g/h benc. + g/h N ₂]/cat g; [g/h benc.]/g cat β = corriente iónica en ausencia de reacción χ = corriente iónica en presencia de reacción	

10

Ejemplo 11

Catalizador	
Tipo de catalizador	Bi Mo V
Preparación del catalizador (véase)	Ejemplo 3
Condiciones operativas	
Temperatura de la medición °C (número de ciclos)	550 (80)
WHSV (h ⁻¹) (α)	22; (3,5)
Resultados catalíticos	

UMA 78 amps alimentados (E-10) (β)	2500
UMA 94 amps (E-10) (χ)	0,32
UMA 44 amps (E-10) (χ)	120
UMA 78 amps (E-10) (χ)	2500
Rendimiento estimado, %	0,01
Conversión estimada, %	1
Selectividad estimada, %	2
Notas: véanse las notas de ejemplo 10	

Ejemplo 12

Catalizador	
Tipo de catalizador	Bi Mo V
Preparación del catalizador (véase)	Ejemplo 4
Condiciones operativas	
Temperatura de la medición °C (número de ciclos)	550 (100)
WHSV (h ⁻¹) (α)	22; (3,5)
Resultados catalíticos	
UMA 78 amps alimentados (E-10) (β)	2300
UMA 94 amps (E-10) (χ)	0,37
UMA 44 amps (E-10) (χ)	65
UMA 78 amps (E-10) (χ)	2300
Rendimiento estimado, %	0,02
Conversión estimada, %	0.5
Selectividad estimada, %	3
Notas: véanse las notas de ejemplo 10	

Ejemplo 13

- 5 Se muestra el efecto de la variación en la velocidad espacial, con respecto a la prueba indicada en el Ejemplo 12

Catalizador	
Tipo de catalizador	Bi Mo V
Preparación del catalizador (véase)	Ejemplo 4
Condiciones operativas	
Temperatura de la medición °C (número de ciclos)	550 (70)
WHSV (h ⁻¹) (α)	690; (35,0)
Resultados catalíticos	

UMA 78 amps alimentados (E-10) (β)	2900
UMA 94 amperios (E-10) (χ)	0,28
UMA 44 amperios (E-10) (χ)	23
UMA 78 amperios (E-10) (χ)	2900
Rendimiento estimado, %	0,01
Conversión estimada, %	0,1
Selectividad estimada, %	7
Notas: véanse las notas de ejemplo 10	

Ejemplo 14

Catalizador	
Tipo de catalizador	CuWO ₄
Preparación del catalizador (véase)	Ejemplo 5
Condiciones operativas	
Temperatura de la medición °C (número de ciclos)	530 (47)
WHSV (h ⁻¹) (α)	22; (3,5)
Resultados catalíticos	
UMA 78 amps alimentados (E-10) (β)	1800
UMA 94 amperios (E-10) (χ)	4,3
UMA 44 amperios (E-10) (χ)	340
UMA 78 amperios (E-10) (χ)	1700
Rendimiento estimado, %	0,1
Conversión estimada, %	3
Selectividad estimada, %	3
Notas: véanse las notas de ejemplo 10	

Ejemplo 15

- 5 Esto demuestra la estabilidad a los ciclos RedOx. El catalizador utilizado es el preparado en el Ejemplo 5, pero sometido a 12 ciclos de reacción-regeneración. Dentro de los límites del análisis semicuantitativo efectuado, no se observa deterioro irreversible del catalizador.

Catalizador	
Tipo de catalizador	CuWO ₄ después de 12 ciclos RedOx
Preparación del catalizador (véase)	Ejemplo 5 después de 12 ciclos RedOx
Condiciones operativas	
Temperatura de la medición °C (número de ciclos)	530 (53)

WHSV (h ⁻¹)	(α)	22; (3,5)
Resultados catalíticos		
UMA 78 amps alimentados (E-10)	(β)	1900
UMA 94 amperios (E-10)	(x)	2,6
UMA 44 amperios (E-10)	(x)	115
UMA 78 amperios (E-10)	(x)	1780
Rendimiento estimado, %		0,14
Conversión estimada, %		1
Selectividad estimada, %		12
Notas: véanse las notas de ejemplo 10		

Ejemplo 16

Catalizador		
Tipo de catalizador		Cu _{0,75} Zn _{0,25} WO ₄
Preparación del catalizador (véase)		Ejemplo 7
Condiciones operativas		
Temperatura de la medición °C (número de ciclos)		530 (41)
WHSV (h ⁻¹)	(α)	22; (3,5)
Resultados catalíticos		
UMA 78 amps alimentados (E-10)	(β)	2250
UMA 94 amperios (E-10)	(x)	2,1
UMA 44 amperios (E-10)	(x)	148
UMA 78 amperios (E-10)	(x)	2180
Rendimiento estimado, %		0,09
Conversión estimada, %		1
Selectividad estimada, %		8
Notas: véanse las notas de ejemplo 10		

Ejemplo 17

Catalizador		
Tipo de catalizador		CuWO ₄ + Ce
Preparación del catalizador (véase)		Ejemplo 6
Condiciones operativas		
Temperatura de la medición °C (número de ciclos)		480 (42)
WHSV (h ⁻¹)	(α)	22; (3,5)

Resultados catalíticos		
UMA 78 amps alimentados (E-10)	(β)	1800
UMA 94 amperios (E-10)	(χ)	5,1
UMA 44 amperios (E-10)	(χ)	180
UMA 78 amperios (E-10)	(χ)	1650
Rendimiento estimado, %		0,3
Conversión estimada, %		2
Selectividad estimada, %		15
Notas: véanse las notas de ejemplo 10		

La figura 1 muestra la tendencia de las masas desde UMA 90 hasta 120 UMA en relación con el ciclo de medición del experimento. La tendencia a dar un máximo de producción de fenol se muestra, esta es una tendencia típica de las reacciones en condiciones reductoras.

5 Ejemplo 18

Este presenta la estabilidad a los ciclos RedOx. El catalizador utilizado es el preparado en el Ejemplo 6, pero sometido a un ciclo de reacción-regeneración. Dentro de los límites del análisis semicuantitativo efectuado, no se observa deterioro irreversible del catalizador.

10 La variación en la selectividad también se muestra, en relación con el estado de oxidación del catalizador. Se hace una comparación de los datos obtenidos en el 34^o y en el 60^o ciclo de análisis de EM, correspondientes a aproximadamente 30' de reacción en condiciones de régimen isoterma a 407°C. Estos valores se pueden correlacionar con una disminución en el estado de oxidación medio del catalizador.

Catalizador			
Tipo de catalizador		CuWO ₄ + Ce	
Preparación del catalizador (véase)		Ejemplo 6 tras un ciclo RedOx	
Condiciones operativas			
Temperatura de la medición °C (número de ciclos)		407 (34) 407 (60)	
WHSV (h ⁻¹) (α)		22; (3,5)	
Resultados catalíticos			
UMA 78 amps alimentados (E-10)	(β)	1940	1940
UMA 94 amperios (E-10)	(χ)	3,2	1,9
UMA 44 amperios (E-10)	(χ)	123	20
UMA 78 amperios (E-10)	(χ)	1700	1790
Rendimiento estimado%		0,2	0,1
Conversión estimada, %		1	0,3
Selectividad estimada, %		14	36
Notas: véanse las notas de ejemplo 10			

15 La figura 2 indica las tendencias de los valores de masa correspondientes al benceno (UMA 78), fenol (UMA 94) y CO₂ (UMA 44) durante el calentamiento y la isoterma a 407°C. La variación en el espectro de los productos durante la isoterma a 407°C indica la posible existencia de estados de oxidación en superficie, o promedio, del catalizador

que parecen óptimos para la reacción deseada.

Ejemplo comparativo 19

En este caso, la conversión, selectividad y rendimiento en anhídrido maleico se calcula según las fórmulas, comparables a las utilizadas anteriormente:

$$5 \quad \% \text{ de conversión} = C\% = 100 * [(C.I. \text{ UMA } 98) * (1000/81) + (C.I. \text{ UMA } 94)] + (C.I. \text{ UMA } 44)/6 / (C.I. \text{ UMA } 78)$$

$$\% \text{ de rendimiento} = Y\% = 100 * [(C.I. \text{ UMA } 98) * (1000/81) / (C.I. \text{ UMA } 78)]$$

$$\% \text{ de selectividad} = S\% = 100 * Y\% / C\%$$

10 En la estimación semicuantitativa, de rendimiento y la selectividad para anhídrido maleico, se utiliza un factor multiplicativo igual a 1000/81, ya que el pico molecular de anhídrido maleico no es el más intenso y es de aproximadamente 8,1% del pico más intenso en la UMA 26 (NITS, National Institut of StandardsTechnology, Mass Spectral Search Program for the NIST Spectral Library, MS Windows versión 1.6d, construido el 27/07/1998). Es preferible no utilizar el pico en UMA 26 ya que éste experimenta fuertes interferencias en la parte de nitrógeno (UMA 28) utilizado como gas portador.

15 La figura 3 indica las tendencias de masas de anhídrido maleico (UMA 98), fenol (UMA 94), CO₂ (UMA 44) y benceno (UMA 78), durante el calentamiento y la isoterma a 550°C.

Catalizador		
Tipo de catalizador		VPO
Preparación del catalizador (véase)		Ejemplo 8
Condiciones operativas		
Temperatura de la medición °C (número de ciclos)		550 (43)
WHSV (h ⁻¹)	(α)	22; (3,5)
Resultados catalíticos		
UMA 78 amps alimentados (E-10)	(β)	3000
UMA 94 amperios (E-10)	(χ)	0,145
UMA 98 amperios (E-10)	(χ)	1,29
UMA 44 amperios (E-10)	(χ)	130
UMA 78 amperios (E-10)	(χ)	2950
Rendimiento estimado%		0,005
Conversión estimada, %		1,3
Selectividad estimada, %		0,7
% de rendimiento estimado para anhídrido maleico		0,5
% de selectividad estimada para anhídrido maleico		40
Notas: véanse las notas de ejemplo 10		

Este ejemplo demuestra que un catalizador de oxidación típica, en particular, adecuado para la tecnología RedOx (producción de anhídrido maleico), conduce a productos de oxidación que son diferentes del producto deseado (fenol).

Ejemplo comparativo 20

Catalizador	
Tipo de catalizador	CuO-Al ₂ O ₃ (Süd Chemie T4489)
Preparación del catalizador (véase)	Ejemplo 9
Condiciones operativas	
Temperatura de la medición °C (número de ciclos)	400 (25)
WHSV (h ⁻¹) (α)	22; (3,5)
Resultados catalíticos	
UMA 78 amps alimentados (E-10) (β)	2000
UMA 94 amps (E-10) (χ)	0,0
UMA 44 amps (E-10) (χ)	9000
UMA 78 amps (E-10) (χ)	100
Rendimiento estimado, %	0
Conversión estimada, %	99
Selectividad estimada, %	0
Notas: véanse las notas de ejemplo 10	

Este ejemplo demuestra que un catalizador de hidrogenación típico, en las condiciones de operación utilizadas para el procedimiento, conduce a la combustión casi total de los compuestos orgánicos que intervienen.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de fenol mediante la hidroxilación selectiva de benceno en presencia de un catalizador a base de óxidos metálicos multicomponentes que comprenden al menos un metal seleccionado de entre los grupos VB, VIB, VIII, IB, IIB, IVA, VA, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo alimentando oxígeno u otros agentes oxidantes en cantidades inferiores o nulas con respecto a la cantidad estequiométrica debido al benceno convertido, proporcionando el catalizador el oxígeno estequiométrico complementario y porque el catalizador contiene fases de óxido activo esencialmente en forma cristalina.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en una fase posterior, el catalizador vuelve a su estado original por medio de oxígeno u otro compuesto oxidante.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que las fases de reacción y de reoxidación se efectúan cíclicamente.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la hidroxilación selectiva de benceno se lleva a cabo en un reactor que funciona a temperaturas comprendidas entre 150 y 700°C, a una presión comprendida entre 0,1 bar y 100 bar, y con una velocidad espacial (WHSV), calculada con respecto a la mezcla de alimentación total, comprendida entre 0,01 y 1000 h⁻¹.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la hidroxilación selectiva de benceno se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 200 y 600°C.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la hidroxilación selectiva de benceno se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 250 y 550°C.
- 20 7. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la hidroxilación selectiva de benceno se lleva a cabo a una presión comprendida entre 1 y 30 bar.
8. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la hidroxilación selectiva de benceno se lleva a cabo con velocidades espaciales comprendidas entre 1 y 100 h⁻¹.
- 25 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la hidroxilación selectiva de benceno se lleva a cabo con velocidades espaciales comprendidas entre 2 y 50 h⁻¹.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la hidroxilación selectiva de benceno se lleva a cabo en varios reactores de los cuales al menos uno está dedicado a la regeneración del catalizador, funcionando ya sea por medio de una transferencia física del catalizador desde el reactor de reacción hasta el reactor de regeneración, o mediante un intercambio de flujos entre un reactor de reacción y un reactor de regeneración.
- 30 11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la hidroxilación selectiva de benceno se lleva a cabo en uno o más reactores de lecho fluidizado.
12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la hidroxilación selectiva se lleva a cabo en presencia de un catalizador a base de óxidos metálicos multicomponentes que comprenden al menos un metal seleccionado de entre cobre, vanadio, bismuto, molibdeno, niobio, hierro, tungsteno, zinc, níquel y combinaciones de los mismos, conteniendo opcionalmente antimonio y/o fósforo.
- 35 13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el catalizador se deposita sobre un soporte o se forma mediante la utilización de aglutinantes.
14. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dichos óxidos comprenden al menos una fase de óxido activo que se correlaciona con la estructura de scheelita y materiales con una estructura cristalina o amorfa no de scheelita, en el que la estructura cristalina de scheelita se selecciona de entre las siguientes composiciones:
- 40
- $$\text{Bi}_{(1-x/3)}\text{V}_{(1-x)}\text{Nb}_{(1-x)(1-w)}\text{Mo}_x\text{O}_4,$$
- $$\text{Cu}_{(1-z)}\text{Zn}_2\text{W}_{(1-y)}\text{Mo}_y\text{O}_4$$
15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que los materiales con una estructura cristalina o amorfa que no son de scheelita se seleccionan de entre materiales capaces de aumentar la capacidad de almacenamiento de oxígeno de la estructura.
- 45 16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que los materiales se seleccionan de entre óxidos de lantánidos o sus mezclas con otros óxidos.
17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que óxido de cerio se selecciona de entre los óxidos de lantánidos y la mezcla de óxido de cerio-óxido de circonio se selecciona de entre sus mezclas con otros óxidos.

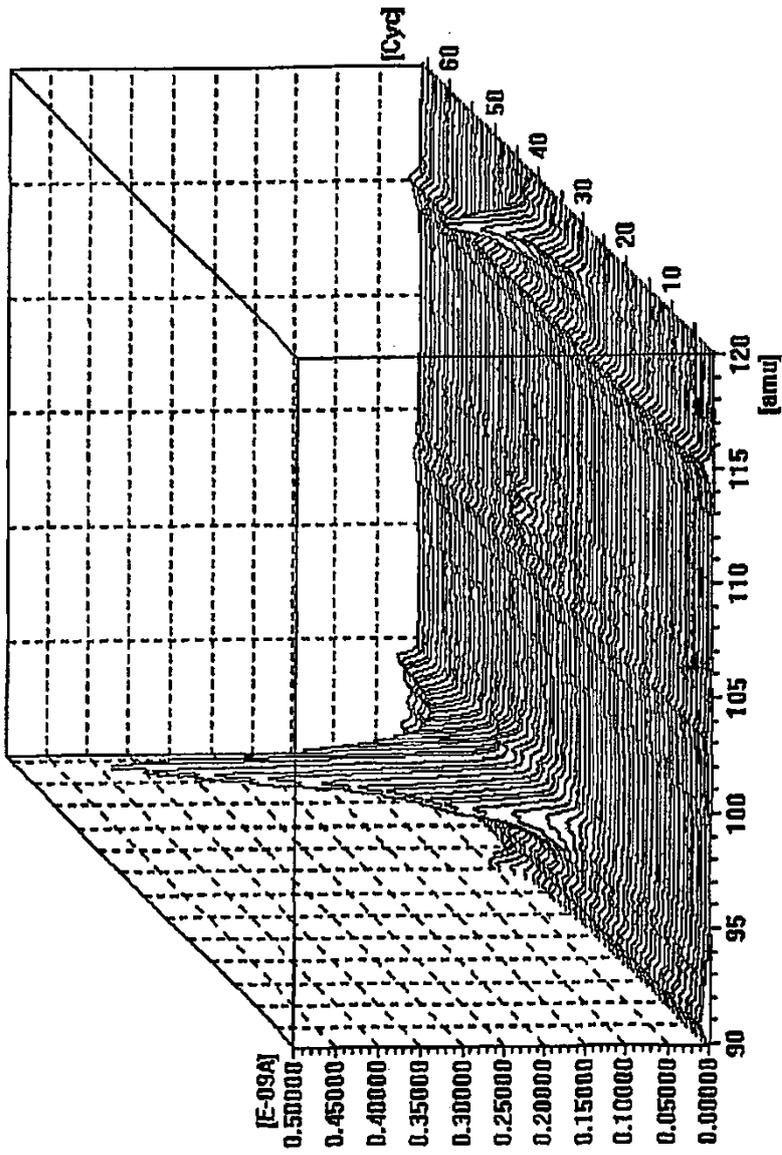


Figura 1. Tendencia de las masas desde UMA 90 hasta UMA 120 en relación con el ciclo de medición del experimento llevado a cabo en el ejemplo 17. UMA 94 = fenol, UMA 118 = benzofurano. Los picos que mantienen la C.I. sin variación son impurezas debidas a la alimentación.

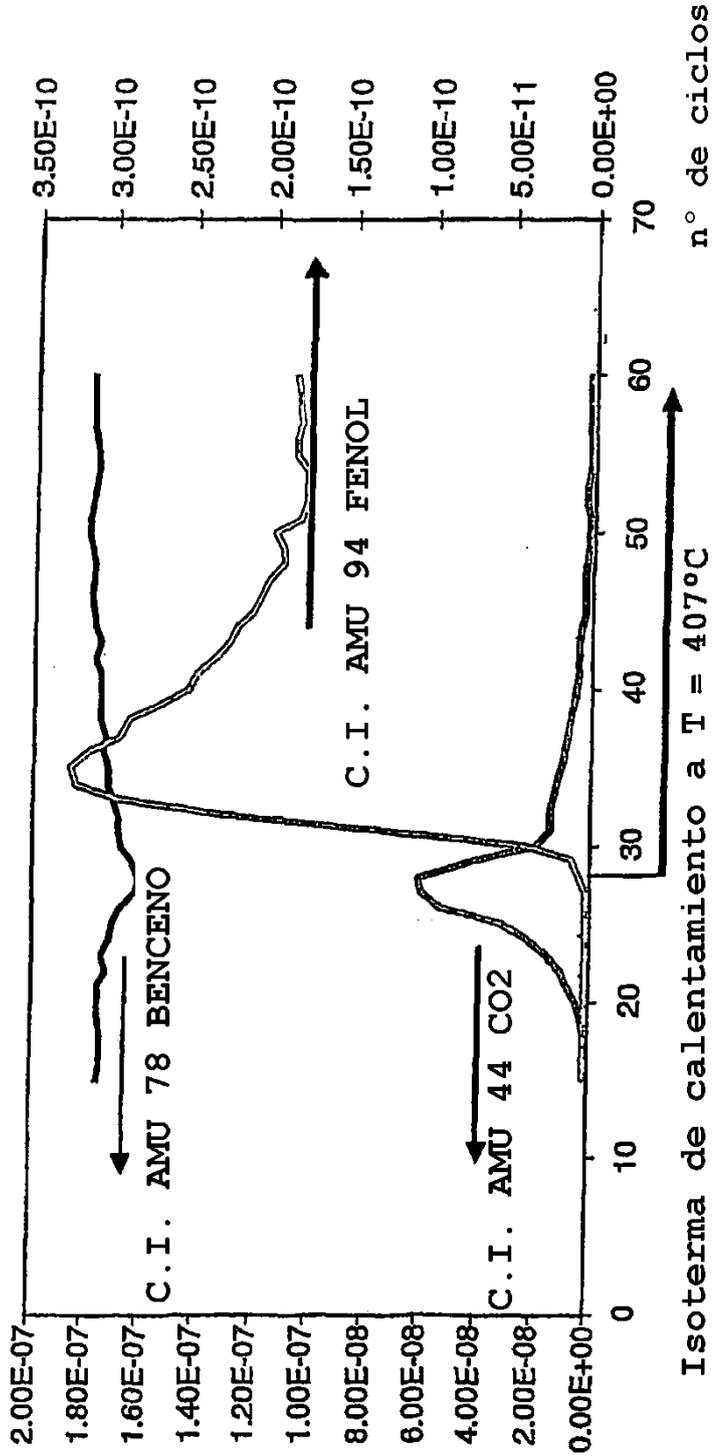


Figura 2. Tendencia de las masas correspondientes al fenol (UMA 94), CO₂ (UMA 44) y benceno (UMA 78) durante el calentamiento y la isoterma a 407°C del experimento llevado a cabo en el ejemplo 18.

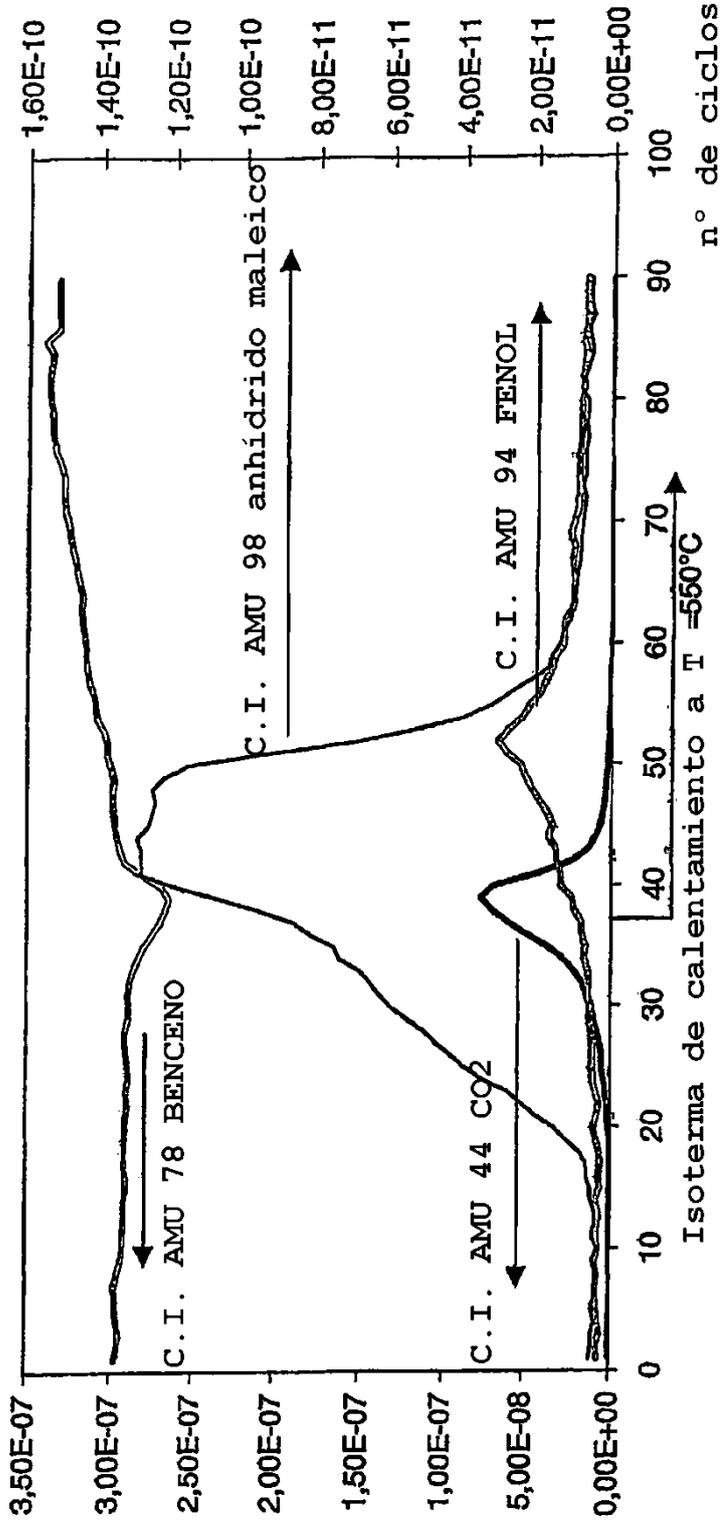


Figura 3. Tendencia de las masas correspondientes al anhídrido maleico (UMA 98), fenol (UMA 94), CO2 (UMA 44) y benceno (UMA 78) durante el calentamiento y la isoterma a 550°C del experimento llevado a cabo en el ejemplo 19.