

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 391**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/10** (2006.01)  
**C07C 17/383** (2006.01)  
**C07C 17/386** (2006.01)  
**C07C 17/389** (2006.01)  
**C07C 37/74** (2006.01)  
**C07C 39/04** (2006.01)  
**C07C 17/12** (2006.01)  
**C07C 37/02** (2006.01)  
**C07C 37/80** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2005 E 05793804 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012 EP 1801089**

54 Título: **Método de producción de un compuesto hidroxilado**

30 Prioridad:

**05.10.2004 JP 2004292339**  
**30.03.2005 JP 2005098187**

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

**06.03.2013**

73 Titular/es:

**SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED**  
**(100.0%)**  
**27-1, SHINKAWA 2-CHOME**  
**CHUO-KU, TOKYO 104-8260, JP**

72 Inventor/es:

**UI, TOSHIAKI;**  
**SUZUTA, TETSUYA y**  
**SEO, TATEO**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 397 391 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**

Método de producción de un compuesto hidroxilo

5 **Antecedentes de la invención**

**1. Campo técnico**

10 La invención se relaciona con un procedimiento para producir un compuesto hidroxilo. Más en particular, la invención se relaciona con un procedimiento para producir indirectamente un compuesto hidroxilo a partir de un hidrocarburo, cloro y agua a través de un hidrocarburo clorado, donde el procedimiento es ventajoso en el sentido de que el cloruro de hidrógeno gaseoso producido como subproducto puede ser eficientemente reciclado y de que el procedimiento es llevado a cabo sin pérdida del hidrocarburo por combustión o generación de dioxinas.

15 **2. Descripción de la técnica relacionada**

20 Un procedimiento para producir indirectamente un compuesto hidroxilo, tal como fenol, a partir de un hidrocarburo, v.g. benceno, cloruro de hidrógeno y agua a través de monoclorobenceno, un hidrocarburo clorado, se denomina procedimiento de Raschig y es de conocimiento público (por ejemplo, véase la Patente EE.UU. N° 3.221.063). Éste es un procedimiento en el cual se produce monoclorobenceno a partir de benceno, cloruro de hidrógeno y oxígeno por un método de oxiclорación, se produce luego fenol hidrolizando el monoclorobenceno y se recupera simultáneamente el cloruro de hidrógeno producido como subproducto y se utiliza para el método de oxiclорación para la producción de monoclorobenceno.

25 Sin embargo, en el método de oxiclорación (véanse GB 1.204.209 y JP-A-53-9723), como el cloruro de hidrógeno, el oxígeno y el benceno se mantienen en coexistencia a una elevada temperatura de 200°C o superior, el benceno puede perderse por combustión y existe un riesgo de generación de dioxinas. Además, también se describen procedimientos que incluyen métodos de oxiclорación que han de ser llevados a cabo a una baja temperatura de 200°C o inferior (por ejemplo, véanse JP-B-45-28366 y 50-34011). Sin embargo, los procedimientos requieren el uso de costosos catalizadores de metales nobles, a veces producen subproductos tales como difenilo, que son difíciles de reutilizar, tienen también un riesgo de generación de dioxinas y no pueden provocar un rendimiento estable, y por lo tanto no puede decirse que estos procedimientos sean procedimientos de producción eficientes.

35 **Resumen de la invención**

A la vista del anterior estado de la técnica, es un objeto de la invención proporcionar un procedimiento para producir indirectamente un compuesto hidroxilo a partir de un hidrocarburo, cloro y agua a través de un hidrocarburo clorado, donde se puede reciclar eficientemente el cloruro de hidrógeno gaseoso producido como subproducto y cuyo procedimiento es llevado a cabo sin pérdida del hidrocarburo por combustión o generación de dioxinas.

40 Es decir, la invención proporciona un procedimiento para producir un compuesto hidroxilo consistente en las siguientes etapas:

45 etapa de cloración: una etapa de obtención de un hidrocarburo clorado y cloruro de hidrógeno a partir de un hidrocarburo y cloro;  
 etapa de hidrólisis: una etapa de obtención de un compuesto hidroxilo y cloruro de hidrógeno a partir del hidrocarburo clorado y agua; y  
 50 etapa de oxidación: una etapa de obtención de cloro por reacción de oxígeno y cloruro de hidrógeno obtenido en la etapa de cloración y/o la etapa de hidrólisis y reciclaje de al menos una porción del cloro a la etapa de cloración;

donde el hidrocarburo es un compuesto aromático, el hidrocarburo clorado es un compuesto aromático clorado y el compuesto hidroxilo es un compuesto hidroxilo aromático.

55 Por consiguiente, la invención proporciona un procedimiento para producir indirectamente un compuesto hidroxilo a partir de un hidrocarburo, cloro y agua a través de un hidrocarburo clorado, donde se puede reciclar eficientemente el cloruro de hidrógeno gaseoso producido como subproducto y cuyo procedimiento es llevado a cabo sin pérdida del hidrocarburo por combustión o generación de dioxinas.

60 **Breve descripción de los dibujos**

La Fig. 1 muestra un ejemplo de flujo para llevar a cabo la invención que se emplea en el Ejemplo 1 y la Fig. 2 muestra un ejemplo de flujo para llevar a cabo la invención que se emplea en el Ejemplo 2.

- A: Etapa de cloración  
 B: Etapa de hidrólisis  
 C: Etapa de oxidación  
 D: Etapa de refinado del hidrocarburo clorado  
 5 E: Etapa de refinado del compuesto hidroxilado  
 F: Etapa de refinado del cloruro de hidrógeno  
 G: Etapa de separación y recuperación del cloro  
 L: Etapa de hidrólisis  
 10 M: Etapa de separación del ácido clorhídrico  
 N: Etapa de separación del cloruro de hidrógeno  
 O: Etapa de refinado del compuesto hidroxilado

### Descripción detallada de la invención

- 15 La etapa de cloración de la invención es una etapa de obtención de un hidrocarburo clorado y cloruro de hidrógeno por reacción de un hidrocarburo y cloro.

Los hidrocarburos utilizados en la invención pueden ser hidrocarburos saturados o insaturados, tales como metano, etano y propileno; hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno y xileno; y aquellos hidrocarburos aromáticos cuyos anillos aromáticos están substituidos por grupos substituyentes tales como grupos nitro, grupos amino o grupos alquilo. Además, los hidrocarburos pueden ser compuestos aromáticos policíclicos, tales como un anillo de naftaleno y un anillo de antraceno, distintos de los compuestos aromáticos monocíclicos antes mencionados.

25 Los hidrocarburos clorados obtenidos en la etapa de cloración de la invención pueden ser hidrocarburos clorados tales como el cloruro de metilo, el cloruro de etilo y el cloruro de arilo, obtenido substituyendo un átomo de hidrógeno de los hidrocarburos lineales con un átomo de cloro, y tal como el tetracloruro de carbono, obtenido substituyendo los átomos de hidrógeno de hidrocarburos lineales con una pluralidad de átomos de cloro; y compuestos tales como el monoclorobenceno, el 1,2-, 1,3- o 1,4-diclorobenceno, el 1,2,3-, 1,2,4- o 1,3,5-triclorobenceno, el 30 tetraclorobenceno, el pentaclorobenceno, el hexaclorobenceno, el mono- o policlorotolueno y el mono- o policloroxileno, obtenido substituyendo los átomos de hidrógeno de compuestos aromáticos con uno o más átomos de cloro. Además, los hidrocarburos clorados pueden ser aquellos compuestos aromáticos en los que un anillo aromático está substituido por grupos substituyentes tales como un grupo nitro, un grupo amino o grupos alquilo. Los hidrocarburos clorados pueden ser compuestos aromáticos policíclicos, tales como un anillo de naftaleno y un anillo de antraceno, distintos de los compuestos aromáticos monocíclicos antes mencionados. Además, los hidrocarburos clorados pueden incluir no sólo los obtenidos por substitución directa de un anillo aromático con un átomo de cloro, sino también compuestos tales como el cloruro de bencilo y el cloruro de cumilo, obtenidos por cloración de un substituyente de un anillo aromático.

40 El cloro utilizado en la invención no está particularmente limitado y puede ser cloro obtenido por electrolisis de la sal común, cloro obtenido por oxidación de cloruro de hidrógeno y cloro obtenido por electrolisis de ácido clorhídrico y/o cloruro de hidrógeno.

Además, los tipos antes mencionados de cloro pueden ser utilizados en mezcla en una proporción de mezcla eventual.

El método para la reacción del hidrocarburo y del cloro no está particularmente limitado y se puede emplear un método convencionalmente conocido. Se ejemplifica de manera práctica el método como sigue. Se puede llevar a cabo la reacción en fase líquida o en fase de vapor. La razón molar del cloro y del hidrocarburo (cloro/hidrocarburo) puede ser de 3 o inferior, la temperatura de reacción puede ser de 0 a 80°C y la presión de reacción puede ser una presión reducida, una presión normal o una presión aumentada; sin embargo, es generalmente una presión normal. Dependiendo del hidrocarburo que se haya de utilizar, la reacción puede ser llevada a cabo sin usar ningún catalizador; sin embargo, en el caso de un hidrocarburo aromático, tal como el benceno, se pueden usar como catalizador polvo de hierro, cloruro férrico, yodo, cloruro de aluminio, pentacloruro de antimonio, ácidos de Lewis, 55 tales como diversos tipos de cloruros metálicos, y ácidos sólidos, tales como zeolitas y silicoalúmina.

Se somete generalmente la mezcla de reacción obtenida en la etapa de cloración a separación gas-líquido y se envía el gas a la etapa de oxidación como una mezcla que contiene cloruro de hidrógeno y se envía el líquido a la etapa de hidrólisis como una porción que contiene el hidrocarburo clorado.

60 En la invención, es preferible emplear la siguiente etapa de refinado de hidrocarburos clorados.

Etapa de refinado de hidrocarburos clorados: una etapa de refinado del hidrocarburo clorado obtenido en la etapa de

cloración.

5 El hidrocarburo clorado obtenido en la etapa de cloración contiene el hidrocarburo, que es una materia prima para la etapa de cloración, y una pequeña cantidad de subproducto. Se puede separar y recuperar de la mezcla un hidrocarburo clorado refinado. Por otra parte, se separa y recupera el hidrocarburo en esta etapa y se puede reciclar al menos una porción del hidrocarburo a la etapa de cloración.

10 Para llevar a cabo la etapa de refinado del hidrocarburo clorado, se pueden emplear, por ejemplo, destilación, destilación por extracción o separación por adsorción. En particular, en caso de que el hidrocarburo no reaccionado y el hidrocarburo clorado tengan diferentes puntos de ebullición, se puede emplear la destilación para la separación, y, en caso de separación de isómeros del hidrocarburo clorado que tienen puntos de ebullición próximos, se pueden emplear la destilación por extracción, la separación por adsorción o similares.

15 La etapa de hidrólisis de la invención es una etapa de obtención de un compuesto hidroxilo y cloruro de hidrógeno a partir del hidrocarburo clorado y agua.

20 El compuesto hidroxilo que se ha de obtener en la etapa de hidrólisis de la invención puede incluir alcoholes en los que un grupo hidroxilo se une a un hidrocarburo lineal, tales como el metanol, el etanol y el alcohol alílico; alcoholes en los que se unen una pluralidad de grupos hidroxilo, tales como el pentaeritritol, y compuestos en los que se unen uno o más grupos hidroxilo a compuestos aromáticos, tales como el fenol, el cresol, el catecol, la resorcina y la hidroquinona. En el caso de un compuesto aromático, se pueden emplear el naftol, que tiene un anillo de naftaleno, y un compuesto hidroxilo que tenga un anillo aromático policíclico, tal como un anillo de antraceno, además de los compuestos aromáticos monocíclicos antes mencionados. Además, se pueden emplear no sólo los compuestos en los que el grupo hidroxilo se une directamente al anillo aromático, sino también compuestos cuyo grupo substituyente en un anillo aromático está hidroxilado, tales como el alcohol bencílico y el alcohol cumílico.

30 El método para la reacción del hidrocarburo clorado y agua no está particularmente limitado y se puede emplear un método convencionalmente conocido. Se ejemplifica el método de manera práctica como sigue. Se puede llevar a cabo la reacción en fase líquida o en fase de vapor. La razón molar entre el agua y el hidrocarburo clorado (agua/hidrocarburo clorado) puede ser, en general, de 0,5 o superior, la temperatura de reacción puede ser de 600°C o inferior y la presión de reacción puede ser una presión reducida, una presión normal o una presión aumentada, y generalmente es una presión normal.

35 Como catalizador, se pueden utilizar un catalizador de tipo ácido fosfórico soportado, un catalizador de tipo cobre soportado y similares, y son preferibles un catalizador de metalosilicato cristalino y/o un catalizador de metalosilicato cristalino portador de metal en términos de mejoramiento de la actividad y de la selectividad de la reacción de hidrólisis.

40 Los catalizadores de metalosilicato cristalino son preferiblemente silicatos cristalinos que contienen Si como componente indispensable y uno o más elementos metálicos seleccionados entre Al, Cu, Ga, Fe, B, Zn, Cr, Be, Co, La, Ge, Ti, Zr, Hf, V, Ni, Sb, Bi, Nb y similares y que tienen una razón atómica entre el Si y otros metales, es decir, una razón atómica Si/Me, de 5 o superior (aquí, Me representa uno o más elementos metálicos seleccionados entre Al, Cu, Ga, Fe, B, Zn, Cr, Be, Co, La, Ge, Ti, Zr, Hf, V, Ni, Sb, Bi, Nb y similares); sin embargo, el catalizador puede ser un silicato cristalino que contenga dióxido de silicio y que prácticamente no contenga ningún componente Me.

45 Como catalizador de metalosilicato cristalino portador de metal, se emplean los obtenidos depositando los componentes Me antes mencionados sobre dicho metalosilicato cristalino.

50 Las materias primas que se han de suministrar al proceso de hidrólisis son el hidrocarburo clorado y agua y se puede usar en la invención ácido clorhídrico, consistente en el cloruro de hidrógeno recuperado en la etapa de hidrólisis y el agua no reaccionada (es decir, una solución acuosa de cloruro de hidrógeno), en lugar del agua como materia prima. En este caso, el agua del ácido clorhídrico contribuye a la reacción y se pierde, sin embargo, al producirse cloruro de hidrógeno como subproducto; la concentración de cloruro de hidrógeno en el ácido clorhídrico recuperado en la etapa de hidrólisis aumenta al llevar a cabo la reacción de hidrólisis.

55 En el caso de la reacción del hidrocarburo clorado y el ácido clorhídrico, el método de reacción no está particularmente limitado y puede ser llevado a cabo substituyendo el agua con ácido clorhídrico en el método que utiliza agua.

60 El ácido clorhídrico que se ha de utilizar no está particularmente limitado y puede ser ácido clorhídrico producido en otras etapas o procesos.

Es deseable que la concentración de cloruro de hidrógeno en el ácido clorhídrico sea tal que no provoque efectos

adversos del cloruro de hidrógeno sobre la reacción de hidrólisis. Se supone que la concentración de cloruro de hidrógeno en el ácido clorhídrico puede diferir según el tipo del hidrocarburo clorado que se haya de utilizar, las condiciones de la reacción de hidrólisis y el catalizador para la reacción de hidrólisis; sin embargo, es preferible que sea de un 21% en peso o inferior en caso de hidrolizar monoclorobenceno utilizando un catalizador de metalosilicato cristalino y/o un catalizador de metalosilicato cristalino portador de metal.

En la invención, es preferible emplear la siguiente etapa de refinado de un compuesto hidroxilo.

Etapas de refinado de un compuesto hidroxilo: una etapa de refinado del compuesto hidroxilo obtenido en la etapa de hidrólisis.

El compuesto hidroxilo obtenido en la etapa de hidrólisis contiene el hidrocarburo clorado, que es una materia prima en la etapa de hidrólisis, y una pequeña cantidad de subproducto. Se puede separar y recuperar de la mezcla un compuesto hidroxilo refinado. Por otra parte, se separa y recupera el hidrocarburo clorado en esta etapa y se puede reciclar al menos una porción del mismo a la etapa de hidrólisis. Para llevar a cabo la etapa de refinado del compuesto hidroxilo, se pueden emplear, por ejemplo, destilación, destilación por extracción o similares.

En la invención, es preferible emplear la etapa de separación del ácido clorhídrico y la etapa de separación del cloruro de hidrógeno siguientes.

Etapas de separación del ácido clorhídrico: una etapa de separación de la mezcla obtenida en la etapa de hidrólisis en una porción que contiene principalmente ácido clorhídrico y una porción que contiene principalmente el hidrocarburo, el hidrocarburo clorado y el compuesto hidroxilo.

Etapas de separación del cloruro de hidrógeno: una etapa de separación de una porción que contiene principalmente cloruro de hidrógeno de la porción que contiene principalmente ácido clorhídrico obtenida en la etapa de separación del ácido clorhídrico y de envío de la porción separada a la etapa de oxidación y reciclaje del resto a la etapa de hidrólisis.

En la etapa de separación del ácido clorhídrico, como la mezcla obtenida en la etapa de hidrólisis se separa en una capa oleosa que contiene principalmente materiales orgánicos, tales como el hidrocarburo, el hidrocarburo clorado y el compuesto hidroxilo, y una capa de ácido clorhídrico que contiene principalmente agua no reaccionada y el cloruro de hidrógeno producido, se puede separar la capa del ácido clorhídrico mediante una operación de separación de agua-aceite convencionalmente conocida. En caso de que la separación de la capa oleosa y la capa del ácido clorhídrico sea insuficiente, se pueden separar la capa oleosa y la capa del ácido clorhídrico mediante una operación de extracción utilizando un solvente orgánico con baja solubilidad mutua con el ácido clorhídrico. Además, es también preferible eliminar cantidades muy pequeñas de los materiales orgánicos, tales como el compuesto hidroxilo, el hidrocarburo clorado, el hidrocarburo y el solvente orgánico, contenidas en la capa del ácido clorhídrico recuperada mediante una operación de extracción o similar.

Justo después de iniciarse la operación de la etapa de hidrólisis o en caso de que el agua utilizada en la etapa de hidrólisis esté en una cantidad muy grande, la concentración de cloruro de hidrógeno en la porción que contiene principalmente ácido clorhídrico obtenida en la etapa de separación del ácido clorhídrico a veces se hace inferior a la de la composición azeotrópica de cloruro de hidrógeno y agua bajo la presión operativa en la siguiente etapa de separación del cloruro de hidrógeno. En caso de que la concentración de cloruro de hidrógeno en la porción que contiene principalmente ácido clorhídrico obtenida en la etapa de separación del ácido clorhídrico sea baja, es preferible no realizar la siguiente etapa de separación del cloruro de hidrógeno y enviar la porción que contiene principalmente ácido clorhídrico directamente a la etapa de hidrólisis y utilizarla como agua en la etapa de hidrólisis. Para hacerlo, se aumenta gradualmente la concentración de cloruro de hidrógeno.

La etapa de separación de cloruro de hidrógeno es normalmente una etapa de separación de cloruro de hidrógeno por destilación. Tal como se ha descrito anteriormente, cuando la concentración de cloruro de hidrógeno en la porción que contiene principalmente ácido clorhídrico es suficientemente alta, la etapa es preferiblemente llevada a cabo. Cuando se usa ácido clorhídrico (más preferiblemente ácido clorhídrico en una composición azeotrópica de cloruro de hidrógeno y agua bajo la presión operativa en la etapa de separación del cloruro de hidrógeno) como agua en la etapa de hidrólisis, es preferible recuperar el cloruro de hidrógeno correspondiente al aumento de concentración de la etapa de hidrólisis en la etapa de separación del cloruro de hidrógeno y utilizar el ácido clorhídrico restante como materia prima para la etapa de hidrólisis. La etapa de separación del cloruro de hidrógeno es generalmente llevada a cabo utilizando una torre de destilación y, en caso de que la concentración de cloruro de hidrógeno sea suficientemente alta, se recupera el cloruro de hidrógeno por destilación en la cúspide de la torre y se obtiene el ácido clorhídrico restante en el fondo de la torre, y la presión operativa de la torre de destilación es preferiblemente de 0,1 a 1,0 MPa y más preferiblemente de 0,1 a 0,7 MPa. La concentración del ácido clorhídrico restante en ese momento es la justa para dar una composición azeotrópica según la presión operativa y se vuelve

- del 21% en peso a 0,1 MPa y del 13% en peso a 1,0 MPa. Si la presión operativa es demasiado baja, la etapa requiere una instalación de vacío, lo que da como resultado una elevación del coste de la instalación y un aumento de la concentración del ácido clorhídrico restante y, por lo tanto, una reducción del índice de recuperación del cloruro de hidrógeno. Por otra parte, si la presión operativa es demasiado alta, la concentración del ácido clorhídrico restante disminuye y aumenta el índice de recuperación del cloruro de hidrógeno; sin embargo, tiende a progresar la corrosión de los materiales del aparato, ya que aumenta la temperatura del fondo de la torre, y además la etapa requiere una fuente de calentamiento a alta temperatura y, por lo tanto, no es preferible en términos de ahorro energético.
- 5 Se envía el cloruro de hidrógeno separado por destilación a la etapa de oxidación; sin embargo, puede ser también utilizable para diversos tipos de usos que emplean cloruro de hidrógeno y, de manera práctica, se puede utilizar como materia prima para la oxiclорación.
- 10 En la invención, es preferible emplear la siguiente etapa de refinado del cloruro de hidrógeno.
- 15 Etapa de refinado del cloruro de hidrógeno: una etapa de refinado del cloruro de hidrógeno a partir de la mezcla que contiene cloruro de hidrógeno obtenida en la etapa de cloración y/o la etapa de separación del cloruro de hidrógeno y de envío del mismo a la etapa de oxidación.
- 20 El método de refinado en esta etapa puede ser un método de obtención de cloruro de hidrógeno refinado en forma de gas por separación gas-líquido enfriando la mezcla y un método de eliminación de impurezas por adsorción, y estos métodos son preferiblemente empleados en combinación.
- 25 En caso de llevar a cabo la etapa de refinado del cloruro de hidrógeno para la mezcla que contiene cloruro de hidrógeno obtenida en la etapa de cloración y en la etapa de separación del cloruro de hidrógeno, se pueden tratar la mezcla que contiene cloruro de hidrógeno obtenida en la etapa de cloración y la mezcla que contiene cloruro de hidrógeno obtenida en la etapa de separación del cloruro de hidrógeno conjuntamente o se pueden tratar por separado empleando la etapa de refinado del cloruro de hidrógeno que trata la mezcla que contiene cloruro de hidrógeno obtenida en la etapa de cloración tras la etapa de cloración y empleando la etapa de refinado del cloruro de hidrógeno que trata la mezcla que contiene cloruro de hidrógeno obtenida en la etapa de separación del cloruro de hidrógeno tras la etapa de separación del cloruro de hidrógeno, respectivamente.
- 30 La etapa de oxidación de la invención es una etapa de obtención de cloro por reacción de oxígeno y del cloruro de hidrógeno obtenido en la etapa de cloración y/o la etapa de hidrólisis y de reciclaje de al menos una porción del cloro a la etapa de cloración. Como se ha descrito anteriormente, el cloruro de hidrógeno puede ser una porción que contenga principalmente cloruro de hidrógeno obtenida en la etapa de refinado del cloruro de hidrógeno antes mencionada.
- 35 El método de reacción del cloruro de hidrógeno y oxígeno no está particularmente limitado y se puede emplear un método convencionalmente conocido. Se ejemplifica el método de manera práctica como sigue. La razón molar entre el cloruro de hidrógeno y el oxígeno (cloruro de hidrógeno/oxígeno) puede ser de 0,5 a 2, la temperatura de reacción puede ser de 200 a 500°C y preferiblemente de 200 a 380°C, la presión de reacción puede ser de 0,1 a 5 MPa y la velocidad superficial puede ser de 0,7 a 10 m/s. Como reactor, se puede emplear un reactor de lecho fijo, un reactor de lecho fluidizado y un reactor de lecho móvil. Como catalizador, se puede usar un catalizador de óxido de cromo y un catalizador de óxido de rutenio para la reacción.
- 40 En la invención, es preferible emplear la siguiente etapa de separación y recuperación del cloro.
- 45 Etapa de separación y recuperación del cloro: una etapa de separación de la mezcla de reacción de la etapa de oxidación en una porción que contiene principalmente cloro, una porción que contiene principalmente cloruro de hidrógeno, una porción que contiene principalmente oxígeno y una porción que contiene principalmente agua, reciclaje de al menos una parte de la porción que contiene principalmente cloro a la etapa de cloración y reciclaje de al menos una parte de la porción que contiene principalmente cloruro de hidrógeno y al menos una parte de la porción que contiene principalmente oxígeno a la etapa de oxidación.
- 50 La mezcla de reacción de la etapa de oxidación contiene cloro, cloruro de hidrógeno, agua y oxígeno. Se separa cada uno de estos respectivos componentes en esta etapa y se recuperan cloro, cloruro de hidrógeno y oxígeno.
- 55 Para llevar a cabo la etapa de separación y recuperación del cloro, se pueden emplear, por ejemplo, absorción, condensación y destilación. Con respecto al cloruro de hidrógeno y al agua, tras condensarse o absorberse en un solvente, se puede recuperar el cloruro de hidrógeno por purificación o destilación y reciclarlo a la etapa de oxidación. Adicionalmente, el solvente para la absorción del cloruro de hidrógeno y del agua puede ser agua o una solución acuosa de ácido clorhídrico. Se pueden separar el cloro y el oxígeno por destilación. Se puede reciclar el
- 60

oxígeno separado a la etapa de oxidación. Se puede reciclar el cloro separado a la etapa de cloración.

5 En el procedimiento para producir un compuesto hidroxilado de la invención, un método de obtención de monoclorobenceno como hidrocarburo clorado utilizando benceno como hidrocarburo y de obtención sucesivamente de fenol como compuesto hidroxilado es particularmente importante desde el punto de vista de la industria, y la invención es preferiblemente aplicable al mismo.

### Ejemplos

10 A continuación, se describirá la invención haciendo referencia a Ejemplos.

#### <Ejemplo 1>

15 En caso de utilizar benceno como hidrocarburo y de obtener fenol como compuesto hidroxilado, se puede llevar a cabo la invención según el flujo mostrado en la Fig. 1 y el equilibrio de materiales mostrado en la Tabla 1.

20 Se suministran benceno (fluido N° 2) y cloro (fluido N° 4) a una etapa de cloración (A) y se lleva a cabo la reacción de cloración utilizando un catalizador, para producir monoclorobenceno y cloruro de hidrógeno y obtener una solución de reacción (fluido N° 6) que contiene monoclorobenceno y benceno no reaccionado y un gas (fluido N° 5) que contiene principalmente cloruro de hidrógeno. Se suministran la solución de reacción obtenida y el gas que contiene principalmente cloruro de hidrógeno a una etapa de refinado de hidrocarburos clorados (D) y se separan por destilación en un cloruro de hidrógeno gaseoso bruto (fluido N° 7) que incluye benceno y monoclorobenceno, una fracción (fluido N° 8) que contiene principalmente benceno, una fracción (fluido N° 9) que contiene principalmente monoclorobenceno y una fracción (fluido N° 10) que contiene principalmente impurezas. Junto con nuevo benceno (fluido N° 1), se suministra la fracción que contiene principalmente benceno a la etapa de cloración y se utiliza como materia prima para la reacción. Se suministra la fracción que contiene principalmente monoclorobenceno a una etapa de hidrólisis (B).

30 A continuación, después de suministrar monoclorobenceno (fluido N° 13) y agua (fluido N° 12) a la etapa de hidrólisis y de calentarlos y evaporarlos, se lleva a cabo la reacción de hidrólisis utilizando un catalizador, para producir fenol y cloruro de hidrógeno. Se suministra el gas de reacción (fluido N° 14), que contiene el fenol producido, cloruro de hidrógeno, monoclorobenceno no reaccionado y agua, a una etapa de refinado del compuesto hidroxilado (E) y se separa por destilación en un cloruro de hidrógeno gaseoso bruto (fluido N° 15) que incluye monoclorobenceno, una fracción (fluido N° 16) que contiene principalmente agua, una fracción (fluido N° 17) que contiene principalmente monoclorobenceno, una fracción (fluido N° 18) que contiene principalmente fenol y una fracción (fluido N° 19) que contiene principalmente impurezas. Se suministra la fracción que contiene principalmente monoclorobenceno a la etapa de hidrólisis junto con la fracción (fluido N° 9) que contiene principalmente monoclorobenceno obtenida en la etapa de refinado del hidrocarburo clorado y se utiliza como materia prima para la reacción.

40 Se suministran los cloruros de hidrógeno gaseosos brutos obtenidos en la etapa de refinado del hidrocarburo clorado y en la etapa de refinado del compuesto hidroxilado a una etapa de refinado del cloruro de hidrógeno (F) y se licúan el benceno y el monoclorobenceno de los gases y se adsorben para su separación, para obtener cloruro de hidrógeno gaseoso refinado (fluido N° 20) y una mezcla benceno/monoclorobenceno (fluido N° 21). Se suministra la mezcla benceno/monoclorobenceno obtenida a la etapa de refinado del hidrocarburo clorado.

45 A continuación, se suministran el cloruro de hidrógeno gaseoso refinado obtenido en la etapa de refinado del cloruro de hidrógeno y oxígeno (fluido N° 23) a una etapa de oxidación (C), para producir cloro y agua por una reacción de oxidación utilizando un catalizador. Se suministra el gas de reacción (fluido N° 25), que contiene el cloro producido y agua, así como el cloruro de hidrógeno no reaccionado y oxígeno, a una etapa de separación y recuperación del cloro (G) y se separa por licuación por condensación y destilación en un gas (fluido N° 26) que contiene principalmente oxígeno, un gas (fluido N° 29) que contiene principalmente cloruro de hidrógeno, un gas (fluido N° 30) que contiene principalmente cloro y una fracción (fluido N° 31) que contiene principalmente agua. Se purga una porción (fluido N° 27) del gas que contiene principalmente oxígeno para evitar la acumulación de impurezas y, junto con nuevo oxígeno (fluido N° 22), se suministra el resto (fluido N° 28) a la etapa de oxidación y se utiliza como materia prima para la reacción. Junto con el cloruro de hidrógeno gaseoso refinado obtenido en la etapa de refinado del cloruro de hidrógeno, se suministra el gas que contiene principalmente cloruro de hidrógeno a la etapa de oxidación y se utiliza como materia prima para la reacción. Junto con nuevo cloro (fluido N° 3), se suministra el gas que contiene principalmente cloro a la etapa de cloración y se utiliza como materia prima para la reacción.

Tabla 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Velocidad de flujo de masa (kg/h)											
Benceno	847,9	5.707,0			78,6	4.772,5	48,6	4.859,1			
Cloro			2,8	778,1							
Monoclorobenceno					11,2	1.220,3	1,2		1.233,9	5,0	
Cloruro de hidrógeno					380,1	20,0	400,1				
Agua											203,2
Fenol											
Oxígeno											
Impurezas						2,4				2,4	
Total	847,9	5.707,0	2,8	778,1	469,9	6.015,1	449,9	4.859,1	1.233,9	7,4	203,2

	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Velocidad de flujo de masa (kg/h)											
Benceno		4,0	12,0	8,0		4,0					56,6
Cloro											
Monoclorobenceno		4.906,1	3.679,6	7,4		3.672,2				8,6	
Cloruro de hidrógeno			397,3	397,3					797,4		
Agua	1.972,0		1.768,8		1.768,8						
Fenol			1.005,0				1.000,0	5,0			
Oxígeno											182,1
Impurezas			6,5					6,5			0,5
Total	1.972,0	4.910,1	6.869,2	412,7	1.768,8	3.676,2	1.000,0	11,5	797,4	65,2	182,5

	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Velocidad de flujo de masa (kg/h)									
Benceno									
Cloro	2,3		777,6	2,3	2,3	0,1		775,3	
Monoclorobenceno									
Cloruro de hidrógeno		938,1	140,7				140,7		
Agua			197,0						197,0
Fenol									
Oxígeno	411,7		236,7	236,7	229,6	7,1			
Impurezas	15,4		15,4	15,4	14,9	0,5			
Total	429,3	938,1	1.367,5	254,4	246,8	7,6	140,7	775,3	197,0

5

### <Ejemplo de referencia 1 (ejemplo de reacción de la etapa de hidrólisis)>

Se definen la conversión en monoclorobenceno y la selectividad para el fenol en el Ejemplo de referencia 1 como sigue.

10

$$\text{Conversión en monoclorobenceno (\%)} = (\text{cantidad molar de monoclorobenceno reaccionado}) / (\text{cantidad molar de monoclorobenceno suministrado}) \times 100$$

15

$$\text{Selectividad para el fenol (\%)} = (\text{cantidad molar de fenol producido}) / (\text{cantidad molar de monoclorobenceno reaccionado}) \times 100$$

$$\text{Selectividad para el benceno (\%)} = (\text{cantidad molar de benceno producido}) / (\text{cantidad molar de monoclorobenceno reaccionado}) \times 100$$

20

Se produjo una solución acuosa de cloruro de cobre agitando y disolviendo 10,0 g de cloruro de cobre dihidrato comercial (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.: 99,9% en peso PUA) en 40 ml de agua de intercambio de iones. Se mezcló la solución acuosa de cloruro de cobre con 20,0 g de zeolita H-ZSM-5 comercial (fabricada por N. E. CHEMCAT CORPORATION: Si/Al = 15, un producto moldeado por extrusión con 1,6 mm  $\phi$ ) y se agitó mediante un agitador durante 8 horas para realizar un intercambio de iones. Se separó la materia sólida por filtración y se lavó con agua de intercambio de iones, y sucesivamente se secó a 120°C durante 4 horas y se coció a 400°C durante 5 horas en una corriente de aire, para obtener un catalizador. Se midió el contenido en Cu del catalizador obtenido por un método de fusión alcalina/ICP-AES, para ver que era del 3,0% en peso.

25

30

Se llenó un reactor de lecho fijo hecho de cuarzo y que tenía un diámetro interno de 17 mm  $\phi$  con 1 g del catalizador y se mantuvo a 454QC. Se llenó el evaporador de lecho fijo con SiC y se mantuvo a 200°C mientras circulaba nitrógeno a una velocidad de 11 ml/min, y se suministró una solución acuosa al 17% de ácido clorhídrico a una velocidad de 0,65 g/h y se suministró también monoclorobenceno (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.: primer grado) a 3,16 g/h al evaporador de lecho fijo para iniciar la reacción.



Después de 1,5 horas, se absorbió el gas producido en tolueno y se analizó el material producido por cromatografía gaseosa, para ver que la conversión en monoclorobenceno era del 11,8%, la selectividad para el fenol era del 92,5% y la selectividad para el benceno era del 5,6%.

## 5 <Ejemplo 2>

10 En la invención, en caso de realizar la etapa de hidrólisis, la etapa de separación del ácido clorhídrico, la etapa de separación del cloruro de hidrógeno y la etapa de refinado del compuesto hidroxilado utilizando ácido clorhídrico como agua, que es una de las materias primas para la etapa de hidrólisis, la invención puede ser llevada a cabo más apropiadamente según, por ejemplo, el flujo mostrado en la Fig. 2 y el equilibrio de materiales mostrado en la Tabla 2.

15 Después de suministrar monoclorobenceno (fluido N° 54) y ácido clorhídrico (fluido N° 52, concentración de cloruro de hidrógeno del 19,4% en peso) a la etapa de hidrólisis (L) y de calentarlos y evaporarlos, se lleva a cabo la reacción de monoclorobenceno y agua en un reactor llenado con un catalizador de zeolita portadora de cobre, para producir fenol y cloruro de hidrógeno. En este caso, se produce benceno por una reacción colateral.

20 Se suministra la mezcla de reacción (fluido N° 55), que contiene el fenol, el cloruro de hidrógeno y el benceno producidos, así como monoclorobenceno no reaccionado y agua, a una etapa de separación del ácido clorhídrico (M) y se separa en una capa de ácido clorhídrico (fluido N° 56) que contiene principalmente cloruro de hidrógeno y agua y una capa oleosa (fluido N° 57) que contiene principalmente fenol, monoclorobenceno y benceno.

25 Se suministra la capa de ácido clorhídrico obtenida en la etapa de separación del ácido clorhídrico a una etapa de separación del cloruro de hidrógeno (N) y se libera cloruro de hidrógeno gaseoso en una torre de destilación, para obtener un gas (fluido N° 58) que contiene principalmente cloruro de hidrógeno por la parte de la cúspide, y por el fondo de la torre ácido clorhídrico (fluido N° 59) con una concentración de cloruro de hidrógeno reducida, menor que la de la materia prima suministrada de la torre de destilación. Se suministra el ácido clorhídrico obtenido por el fondo de la torre a la etapa de hidrólisis junto con agua (fluido N° 51) suministrada desde el exterior y se utiliza como materia prima para la reacción.

30 Se suministra la capa oleosa obtenida en la etapa de separación del ácido clorhídrico a la etapa de refinado del compuesto hidroxilado y se separa por destilación en una fracción (fluido N° 60) que contiene principalmente benceno, una fracción (fluido N° 61) que contiene principalmente monoclorobenceno y una fracción (fluido N° 62) que contiene principalmente fenol. Junto con nuevo monoclorobenceno (fluido N° 53) suministrado desde el exterior, se suministra la fracción que contiene principalmente monoclorobenceno a la etapa de hidrólisis y se utiliza como materia prima para la reacción. Se puede utilizar la fracción que contiene principalmente benceno como materia prima para la producción de monoclorobenceno.

Tabla 2

Fluido N°	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62
Velocidad de flujo en moles (kmol/h)												
Monoclorobenceno			10,6	89,9	79,2	0,0	79,2					
Agua	10,5	112,3			101,8	101,8			101,8		79,2	
Fenol					10,0		10,0					10,0
Cloruro de hidrógeno		13,4			24,0	24,0		10,6	13,4			
Benceno					0,6					0,6		
Total	10,5	125,7	10,6	89,9	215,7	125,9	89,2	10,6	115,2	0,6	79,2	10,0
Velocidad de flujo de masas [kg/h]												
Monoclorobenceno			1.199	10.116	8.918		8.918					
Agua	190	2.024			1.834	1.834			1.834			
Fenol					941		941					941
Cloruro de hidrógeno		488			876	876		388	488			
Benceno					47		47			47		
Total	190	2.512	1.199	10.116	12.617	2.710	9.906	388	2.322	47	8.918	941

**Aplicabilidad industrial**

5 Tal como se ha descrito anteriormente con detalle, la invención proporciona un procedimiento para producir indirectamente un compuesto hidroxilado a partir de un hidrocarburo, cloro y agua a través de un hidrocarburo clorado, donde el cloruro de hidrógeno gaseoso producido como subproducto puede ser eficientemente reciclado, y cuyo procedimiento es llevado a cabo sin pérdida del hidrocarburo por combustión o generación de dioxinas. Además, la invención también proporciona un método para utilizar eficientemente el ácido clorhídrico (una solución acuosa de cloruro de hidrógeno) producido como subproducto a partir del cloruro de hidrógeno producido en la etapa de hidrólisis en el procedimiento y del agua no reaccionada, y, por consiguiente, la invención tiene un valor industrial considerablemente significativo para su aplicación.

10

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un compuesto hidroxí consistente en las siguientes etapas:

- 5 etapa de cloración: una etapa de obtención de un hidrocarburo clorado y cloruro de hidrógeno a partir de un hidrocarburo y cloro;  
 etapa de hidrólisis: una etapa de obtención de un compuesto hidroxí y cloruro de hidrógeno a partir del hidrocarburo clorado y agua; y  
 10 etapa de oxidación: una etapa de obtención de cloro por reacción de oxígeno y del cloruro de hidrógeno obtenido en la etapa de cloración y/o la etapa de hidrólisis y de reciclaje de al menos una porción del cloro a la etapa de cloración,

donde el hidrocarburo es un compuesto aromático, el hidrocarburo clorado es un compuesto aromático clorado y el compuesto hidroxí es un compuesto hidroxí aromático.

15 2. El procedimiento según la reivindicación 1, que además incluye la etapa de separación del ácido clorhídrico y la etapa de separación del cloruro de hidrógeno siguientes:

- 20 etapa de separación del ácido clorhídrico: una etapa de separación de la mezcla obtenida en la etapa de hidrólisis en una porción que contiene principalmente ácido clorhídrico y una porción que contiene principalmente el hidrocarburo, el hidrocarburo clorado y el compuesto hidroxí, y  
 etapa de separación del cloruro de hidrógeno: una etapa de separación de una porción que contiene principalmente cloruro de hidrógeno de la porción que contiene principalmente ácido clorhídrico obtenida en la etapa de separación del ácido clorhídrico y de envío de la porción separada a la etapa de oxidación y  
 25 reciclaje del resto a la etapa de hidrólisis.

3. El procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, que además incluye la siguiente etapa de refinado del cloruro de hidrógeno:

- 30 etapa de refinado del cloruro de hidrógeno: una etapa de refinado del cloruro de hidrógeno a partir de la mezcla que contiene cloruro de hidrógeno obtenida en la etapa de cloración y/o la etapa de separación del cloruro de hidrógeno y de envío del mismo a la etapa de oxidación.

35 4. El procedimiento según la reivindicación 1, que además incluye la siguiente etapa de separación y recuperación del cloro:

- 40 etapa de separación y recuperación del cloro: una etapa de separación de la mezcla de reacción de la etapa de oxidación en una porción que contiene principalmente cloro, una porción que contiene principalmente cloruro de hidrógeno, una porción que contiene principalmente oxígeno y una porción que contiene principalmente agua, reciclaje de al menos una parte de la porción que contiene principalmente cloro a la etapa de cloración y reciclaje de al menos una parte de la porción que contiene principalmente cloruro de hidrógeno y al menos una parte de la porción que contiene principalmente oxígeno a la etapa de oxidación.

45 5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que además incluye la siguiente etapa de refinado del hidrocarburo clorado:

etapa de refinado del hidrocarburo clorado: una etapa de refinado del hidrocarburo clorado obtenido en la etapa de cloración.

50 6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que además incluye la siguiente etapa de refinado del compuesto hidroxí:

etapa de refinado del compuesto hidroxí: una etapa de refinado del compuesto hidroxí obtenido en la etapa de hidrólisis.

55 7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el hidrocarburo es benceno, el hidrocarburo clorado es monoclorobenceno y el compuesto hidroxí es fenol.

60 8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la temperatura de reacción de la etapa de cloración es de 0 a 80°C.

Fig. 1

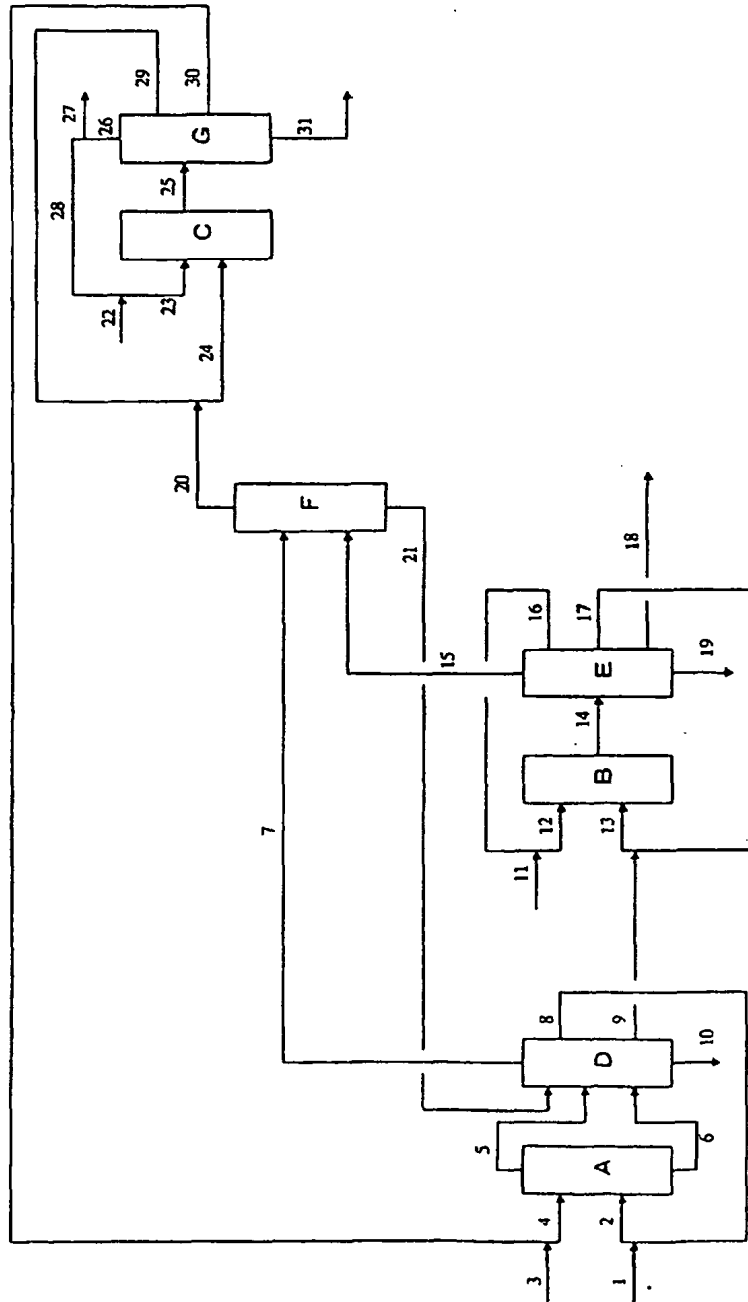


Fig. 2

