

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 431 039**

51 Int. Cl.:

**B01J 23/28** (2006.01)

**B01J 23/30** (2006.01)

**B01J 23/42** (2006.01)

**C07C 37/00** (2006.01)

**B01J 23/60** (2006.01)

**B01J 23/75** (2006.01)

**B01J 23/881** (2006.01)

**B01J 23/882** (2006.01)

**B01J 23/888** (2006.01)

**B01J 27/188** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2003 E 03078187 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2013 EP 1411038**

54 Título: **Proceso para la preparación de fenol por medio de la hidroxigenación de bencenodiolos**

30 Prioridad:

**15.10.2002 IT MI20022185**

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

**22.11.2013**

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)  
Piazza Boldrini 1  
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**DALLORO, LEONARDO;  
CESANA, ALBERTO;  
BUZZONI, ROBERTO y  
RIVETTI, FRANCO**

74 Agente/Representante:

**MIR PLAJA, Mireia**

ES 2 431 039 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

Proceso para la preparación de fenol por medio de la hidrodeseoxigenación de bencenodíoles

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de fenol por medio de la hidrodeseoxigenación catalítica de bencenodíoles.
- 10 **[0002]** Más específicamente, la presente invención se refiere a un proceso continuo para la preparación de fenol por medio de la hidrodeseoxigenación de bencenodíoles con hidrógeno, realizada en solución acuosa en presencia de un catalizador basado en elementos del grupo VIB o del grupo VIII de la tabla periódica.
- [0003]** El fenol es un intermedio industrial extremadamente importante que se usa por ejemplo en la producción de policarbonatos u otras resinas fenólicas.
- 15 **[0004]** Bencenodíoles con una baja valorización están disponibles como derivados de origen natural o como subproductos de procesamiento químico industrial.
- [0005]** Están descritas por E. Furimsky en CATAL. REV.-SCI. ENG., 25(3), 421-458 (1983) reacciones de hidrodeseoxigenación.
- 20 **[0006]** Furimsky describe una síntesis de los trabajos publicados en el campo de la hidrodeseoxigenación y en particular reacciones realizadas en materias primas usadas para la producción de combustibles líquidos o en compuestos modelo.
- 25 **[0007]** Las reacciones de hidrodeseoxigenación se aplican principalmente de hecho al tratamiento de materias primas destinadas a la producción de combustibles, con la finalidad de lograr una completa y exhaustiva desoxigenación de los sustratos reactivos, puesto que es indeseable la presencia de oxígeno en estos combustibles líquidos. El contenido de oxígeno en estas materias primas puede ser considerable y se debe generalmente a la presencia de grupos hidroxilo, carbonilo, carboxilo, éter, cetona, etc. De entre las materias primas más extensamente estudiadas, se mencionan líquidos derivados de la licuefacción de carbono, en la cual el contenido de oxígeno es principalmente ocasionado por la presencia de grupos fenol (página 434).
- 30 **[0008]** De entre los compuestos modelo que se usan para el estudio de las reacciones de hidrodeseoxigenación se mencionan el o- y p-cresol, el naftol, el fenol, el o-fenilfenol y otros fenoles (Tabla 5, 442).
- 35 **[0009]** Los fenoles, en relación con su estructura, pueden requerir para una desoxigenación además de la presencia de un agente reductor también la presencia de un catalizador (Tabla 2, página 429).
- 40 **[0010]** Las reacciones de hidrodeseoxigenación pueden ser realizadas en presencia de numerosos catalizadores, aunque a menudo han demostrado ser más eficaces los que contienen Mo o W combinados con Ni o Co como promotores; y para compuestos de tipo fenólico han demostrado también ser útiles catalizadores basados en óxido de Pt y Th (página 444).
- 45 **[0011]** Uno de los inconvenientes que se observan en las reacciones de hidrodeseoxigenación es la desactivación del catalizador debida a la presencia de agua que se forma durante la reacción (página 455).
- 50 **[0012]** Ha sido ahora descubierto un proceso que está basado en una reacción de hidrodeseoxigenación parcial y selectiva efectuada con hidrógeno en presencia de un catalizador basado en elementos del grupo VIB o del grupo VIII de la tabla periódica y que permite que los bencenodíoles sean transformados en fenol con altas conversiones, selectividades y productividades, operando en solución acuosa.
- 55 **[0013]** Éste es un resultado sorprendente, sobre todo en vista de las anteriores observaciones que identifican el agua como el agente responsable del envenenamiento del catalizador en las reacciones de hidrodeseoxigenación.
- 60 **[0014]** En la reacción en cuestión, además, en la cual el sustrato a someter a desoxigenación consta de bencenodíoles, el uso de agua como solvente tiene numerosas ventajas tanto desde un punto de vista técnico como desde un punto de vista económico. El agua puede de hecho mantener en solución altas concentraciones tanto de reactivos como de productos. Además, el agua es completamente inerte frente a los reactivos y productos en el ambiente de reacción. Como solvente de reacción, el agua también tiene la ventaja de tener altas capacidades térmicas y en consecuencia la propiedad de limitar el incremento de temperatura debido a la entalpía de la reacción de desoxigenación. Finalmente, el agua es particularmente económica.
- [0015]** En su aspecto más amplio, la invención se refiere a un proceso para la preparación de fenol que se caracteriza por el hecho de que se obtiene fenol por medio de la hidrodeseoxigenación de bencenodíoles con hidrógeno, operando en continuo, en solución acuosa, a temperaturas que van desde 250 hasta 500°C, a presiones de 1-100 bares y en

presencia de un catalizador basado en elementos del grupo VIB o sus mezclas o del grupo VIII de la tabla periódica o sus mezclas.

5 **[0016]** Operando según el proceso de la presente invención, es posible convertir en fenol con alta eficiencia y selectividad 1,2-bencenodiol (catecol, indicado de aquí en adelante en aras de la brevedad como 1,2-BD), 1,3-bencenodiol (resorcinol, de aquí en adelante 1,3-BD), 1,4-bencenodiol (hidroquinona, de aquí en adelante 1,4-BD) y sus mezclas.

10 **[0017]** La reacción se realiza en fase de vapor a una temperatura de 250-500°C, y preferiblemente de 300-450°C, a una presión de 1-100 bares, y preferiblemente de 3-50 bares, y a una velocidad espacial (WHSV = Velocidad Espacial Horaria en Peso, expresada como kg de bencenodiol/h/kg de catalizador) de 0,1-10 h<sup>-1</sup>, y preferiblemente de 0,5-5 h<sup>-1</sup>.

15 **[0018]** En particular, la alimentación del reactor consta de una solución de bencenodiol en agua a una concentración de un 5-60% en peso, y preferiblemente de un 10-40% en peso, e hidrógeno con una relación molar con respecto a los bencenodiol de 2-50, y preferiblemente de 5-30.

**[0019]** El catalizador puede ser seleccionado de entre los que son para hidrodesoxigenación y están basados en elementos del grupo VIB o del grupo VIII de la tabla periódica.

20 **[0020]** Cuando el catalizador está basado en elementos del grupo VIB, el mismo puede contener como promotores elementos pertenecientes al grupo VIII y fósforo. Los elementos del grupo VIB pueden usarse en mezcla, y de entre éstos son preferidos el molibdeno y el tungsteno. De entre los promotores del grupo VIII el níquel, el cobalto, el hierro y el rutenio son preferidos y pueden ser usados en mezcla entre sí y con fósforo.

25 **[0021]** Cuando el catalizador está basado en elementos del grupo VIII, el mismo puede contener como promotores cinc, renio, selenio, estaño, germanio y plomo. Los elementos del grupo VIII pueden ser usados en mezcla, y de entre éstos son preferidos el cobalto, el paladio, el níquel y el platino. Los promotores pueden también ser mezclados entre sí.

30 **[0022]** La fase activa es preferiblemente depositada sobre un soporte. Son soportes preferidos óxidos inorgánicos tales como alúmina, sílice, dióxido de titanio, aluminosilicatos cristalinos o amorfos, espinelas cristalinas que tienen la fórmula general  $F^{2+}R_2^{3+}O_4$  (en donde  $F^{2+}$  puede ser Mg, Fe, Zn, Mn, Ni, etc., y  $R^{3+}$  puede ser Al, Fe, Cr, etc.) o sus mezclas. La típica superficie específica de estos materiales va desde 1 hasta 800 m<sup>2</sup>/g, y preferiblemente desde 10 hasta 500 m<sup>2</sup>/g, y el volumen de poros es de 0,05-2 cm<sup>3</sup>/g, y preferiblemente está situado entre 0,1 y 1,5 cm<sup>3</sup>/g. Los catalizadores y soportes pueden estar en una forma adecuada para el uso, por ejemplo, en un reactor de lecho fijo; siendo adecuados para esta finalidad productos extrusionados, tabletas o esferas con un tamaño de 1 a 12 mm.

35 **[0023]** Para los catalizadores basados en un elemento del grupo VIB, dicho elemento está generalmente presente en el soporte en una concentración que va desde un 1 hasta un 50% en peso, y preferiblemente en una concentración de un 3-30% en peso. Los promotores de estos catalizadores están generalmente presentes a concentraciones que van desde un 0,1 hasta un 100% atómico con respecto al elemento del grupo VIB, y preferiblemente desde un 1 hasta un 50%. Sin establecer limitación alguna para las posibles composiciones y sin indicar preferencias de tipo alguno, son ejemplos de estos catalizadores los siguientes: Mo, W, CoMo, NiMo, NiW, FeMo, RuMo, CoMoP, NiMoP, CoWMo, CoWMoP.

40 **[0024]** Antes de ser usados en la reacción, estos catalizadores pueden ser sometidos a tratamiento para modificar sus características químicas, tal como por ejemplo sometiéndolos a sulfuración con H<sub>2</sub>S, sulfuro de dimetilo, disulfuro de dimetilo, sulfuro de carbono u otros compuestos útiles para esta finalidad.

45 **[0025]** Para los catalizadores basados en un elemento del grupo VIII, dicho elemento está generalmente presente sobre el soporte en una concentración que va desde un 0,05 hasta un 20% en peso, y preferiblemente en una concentración de un 0,1-10% en peso. Los promotores de estos catalizadores están generalmente presentes a concentraciones que van desde un 0,5 hasta un 200% atómico con respecto al elemento del grupo VIII, y preferiblemente desde un 1 hasta un 120%. Sin establecer limitación alguna para las posibles composiciones y sin indicar preferencias de tipo alguno, son ejemplos de estos catalizadores los siguientes: Pt, Pd, Co, Ni, PtZn, PtRe, PtNi, PtSe, PtSn, PtGe, PdPb, PdSn.

50 **[0026]** Los catalizadores que son objeto de la invención pueden ser preparados con la técnica de la humedad incipiente o bien mediante absorción desde una solución.

55 **[0027]** El método mencionado en primer lugar comprende la impregnación de un soporte poroso con un volumen de solución, que contiene los precursores solubles de las fases activas, igual al volumen de los poros del soporte que se use. De esta manera, los precursores presentes en solución son absorbidos cuantitativamente por el soporte. A fin de alcanzar la deseada carga de elementos, el procedimiento puede repetirse varias veces, alternándolo con un secado.

60 **[0028]** El segundo método supone la absorción en el soporte de los precursores de la fase activa partiendo de una solución en la cual está dispersado el soporte.

- 5 [0029] De entre los precursores que pueden ser usados pueden mencionarse el tetrahidrato de heptamolibdato de amonio, el hexahidrato de nitrato de cobalto, el hexahidrato de nitrato de níquel, el nonahidrato de nitrato de hierro, el cloruro de rutenio y soluciones comerciales de ácido hexacloroplatínico (Pt 7,7%), según lo publicado en el estado de la técnica.
- 10 [0030] El soporte impregnado puede ser sometido a tratamiento químico, alternándolo opcionalmente con tratamiento térmico. Un típico tratamiento químico consiste, por ejemplo, en la reducción del soporte, impregnado con ácido hexacloroplatínico, con una solución de formiato sódico a 85-95°C.
- [0031] Siempre completa la preparación un tratamiento térmico final.
- 15 [0032] En una realización de la invención, la reacción es realizada dentro de un reactor adiabático de lecho fijo que contiene un catalizador como los descritos anteriormente, en donde se aporta una corriente que contiene una solución acuosa de bencenodiolos, a concentraciones que van desde un 5 hasta un 60% en peso, junto con una corriente de hidrógeno en una cantidad tal que la relación entre los moles totales de hidrógeno y bencenodiolos va desde 2:1 hasta 50:1. La alimentación es vaporizada y calentada hasta una temperatura que va desde 250 hasta 500°C, y la presión es mantenida a un nivel de entre 1 y 100 bares. La corriente que sale del reactor consta del producto crudo de reacción, que comprende posibles bencenodiolos residuales y el fenol producido en solución acuosa, y de hidrógeno residual que es reciclado.
- 20 [0033] En otra realización de la invención, la reacción es realizada en dos o más reactores adiabáticos de lecho fijo en serie, a fin de enfriar la corriente que sale de uno de los reactores, antes de que la misma sea introducida en el subsiguiente, limitando así el incremento de temperatura en cada reactor, tal como por ejemplo manteniéndolo a un nivel de menos de 40°C. En esta realización, tanto la alimentación con agua como la alimentación con hidrógeno pueden ser parcializadas a los distintos reactores. La parcialización es particularmente útil por cuanto que la misma evita el uso de un intercambiador intermedio para el enfriamiento. Dos reactores son generalmente suficientes para mantener el incremento de temperatura en los distintos reactores dentro de la deseada gama de valores.
- 25 [0034] Operando de forma tal que el incremento de temperatura en cada reactor no sobrepase los 40°C, se obtienen más altas selectividades para fenol.
- [0035] La Figura 1, que se adjunta, ilustra esquemáticamente el equipo adecuado para la realización del proceso según la configuración de instalación que se ha descrito anteriormente.
- 30 [0036] Con los catalizadores y con las condiciones de trabajo más adecuadas, es posible mantener el reactor en funcionamiento por espacio de periodos de tiempo que se extienden hasta varios cientos de horas, con una conversión del 100% de los bencenodiolos y con una selectividad para fenol > 95%.
- 35 [0037] Prolongando el funcionamiento del reactor, la conversión tiende a reducirse, mientras que la selectividad se mantiene extremadamente alta. A fin de mantener el deseado grado de conversión, la temperatura de reacción puede ser progresivamente incrementada dentro de la gama de temperaturas de 250-500°C.
- [0038] La causa de la reducción de actividad es el depósito de material carbonoso sobre el catalizador durante el periodo de uso en la reacción.
- 40 [0039] Se ha observado que los catalizadores que pueden ser usados con las finalidades de la invención pueden ser sometidos sin problemas particulares de tipo alguno a regeneraciones periódicas, según lo que es sabido en el estado de la técnica, para la eliminación de los susodichos depósitos mediante combustión, a fin de recuperar la actividad inicial.
- 45 [0040] El tratamiento de regeneración puede efectuarse en el mismo reactor en el que se carga el catalizador para la reacción. La regeneración es generalmente realizada a una temperatura que va desde 400 hasta 550°C y a una presión que va desde 1 hasta 3 bares, con mezclas de oxígeno y nitrógeno en una relación que va desde un 0,1 hasta un 20% volumétrico y a una velocidad espacial (GHSV = Velocidad Espacial Horaria del Gas, expresada en l de mezcla gaseosa/h/l de catalizador) =  $3000 \div 6000 \text{ h}^{-1}$ .
- 50 [0041] Para la realización de un proceso continuo, es preferible tener dos sistemas de reacción que se insertan alternativamente en reacción y regeneración.
- 55 [0042] El proceso según la presente invención puede ser convenientemente usado para incrementar el rendimiento total a fenol del proceso para la síntesis directa de fenol a partir de benceno con peróxido de hidrógeno, un proceso que conduce a la formación de considerables cantidades de bencenodiolos (US 06133487 y patente italiana MI 2001A 002410).
- 60

[0043] Para una mejor comprensión de la presente invención y para su realización se dan a continuación algunos ejemplos ilustrativos que sin embargo de ningún modo deberá considerarse que limitan el alcance de la propia invención.

5

## EJEMPLOS DE PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

### EJEMPLO 1

#### 10 Catalizador del tipo Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

[0044] Se secan a 120°C por espacio de una noche 50 g de alúmina (Esferas de Alúmina 1.0/160 Condea-Sasol, diámetro = 1 mm, volumen de poros = 0,45 ml/g como mínimo, superficie específica = 150-170 m<sup>2</sup>/g). Los mismos son luego impregnados con la técnica de la humedad incipiente, a temperatura ambiente, con una solución de 3,45 g de heptamolibdato de amonio disueltos en 23 g de agua desmineralizada. Tras aproximadamente 2 horas de envejecimiento, se seca la muestra a 140°C por espacio de 3 horas. Se repiten dos adicionales ciclos de impregnación/secado, y la muestra es luego calcinada a 500°C por espacio de 8 horas. El contenido de molibdeno calculado, sobre la base del método de preparación, es Mo = 9,6% en peso.

### 20 EJEMPLO 2

#### Catalizador del tipo W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

[0045] Se adopta el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 1, usando en lugar de la solución que contiene molibdeno una solución de 1,04 g de (para)tungstato de amonio disueltos en 26 g de agua desmineralizada, y el periodo de envejecimiento es de 1 hora, en lugar de 2 horas, y se efectúa tan sólo otro ciclo de impregnación/secado, en lugar de dos. El contenido de tungsteno calculado es W = 2,9% en peso.

### 30 EJEMPLO 3

#### Catalizador del tipo HPA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

[0046] Se adopta el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 1, usando en lugar de la solución que contiene molibdeno una solución de 1,70 g de ácido fosfotúngstico (Acris, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>W<sub>12</sub> \* xH<sub>2</sub>O, MW = 2880,17, WO<sub>3</sub> 82% mín., máxima pérdida de peso a 800°C = 17%) disueltos en 26 g de agua desmineralizada, y el periodo de envejecimiento es de 1 hora, en lugar de 2 horas. El contenido de tungsteno y fósforo calculado, sobre la base del método de preparación, es W = 6,2% en peso, P = 0,08% en peso.

### 40 EJEMPLO 4

#### Catalizador del tipo CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

[0047] La preparación se efectúa como para el catalizador del Ejemplo 1, pero la solución de impregnación fue preparada usando 3,45 g de heptamolibdato de amonio y 2,67 g de hexahidrato de nitrato de cobalto. El contenido de cobalto y molibdeno calculado, sobre la base del método de preparación, es Co = 2,7% en peso, Mo = 9,3% en peso.

### EJEMPLO 5

#### 50 Catalizador del tipo CoMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

[0048] Se usa el mismo procedimiento de preparación como para el catalizador del Ejemplo 4, si bien se efectúan dos adicionales impregnaciones sobre el catalizador final secado y no calcinado, interrumpidas por un secado por espacio de 3 horas a 140°C, con soluciones que constan de 25 ml de agua desmineralizada y 1,04 g de (para)tungstato de amonio. El sólido es secado a 140°C por espacio de 3 horas y es luego calcinado a 500°C por espacio de 8 horas. El contenido de cobalto, molibdeno y tungsteno calculado, sobre la base del método de preparación, es Co = 2,6% en peso, Mo = 9,0% en peso, W = 2,4% en peso.

### EJEMPLO 6

#### 60 Catalizador del tipo FeMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

[0049] Se secan a 120°C por espacio de una noche 50 g de alúmina (Esferas de Alúmina 1.0/160 Condea-Sasol). Los mismos son luego impregnados con la técnica de la humedad incipiente, a temperatura ambiente, con una solución de 3,79 g de nonahidrato de nitrato de hierro disueltos en 27 g de agua desmineralizada. Tras aproximadamente 1 hora de

5 envejecimiento, la muestra es secada a 140°C por espacio de 3 horas. Se efectúa luego una impregnación con una solución que consta de 3,45 g de heptamolibdato de amonio y 27 g de agua desmineralizada, y la muestra se seca a 140°C por espacio de 3 horas. Se repiten dos adicionales ciclos de impregnación con Fe/secado - impregnación con Mo/secado, y la muestra es luego calcinada a 500°C por espacio de 8 horas. El contenido de hierro y molibdeno calculado, sobre la base del método de preparación, es Fe = 2,5% en peso, Mo = 9,3% en peso.

#### EJEMPLO 7

##### Catalizador del tipo Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

10

[0050] Se adopta el mismo procedimiento como el descrito en el Ejemplo 1, pero la solución de impregnación fue preparada usando 2,67 g de hexahidrato de nitrato de cobalto. El contenido de cobalto calculado, sobre la base del método de preparación, es Co = 3,1% en peso.

#### 15 EJEMPLO 8

##### Catalizador del tipo Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

20

[0051] Se impregnan en 200 ml de agua desmineralizada por espacio de 16 horas 50 g de alúmina (Esferas de Alúmina 1.0/160 Condea-Sasol). Tras escurrimiento y 2 lavados con aproximadamente 100 ml de agua cada uno, la alúmina es puesta en suspensión, en un matraz evaporador rotativo, en 80 ml de una solución acuosa que contiene 3,2 g de una solución de ácido hexacloroplatínico (Pt = 7,696%). La mezcla es puesta lentamente en rotación por espacio de 2,5 horas a 30°C, tras lo cual se añade una solución que consta de 1,0 g de formiato sódico disuelto en 50 g de agua desmineralizada. La solución es calentada, de nuevo en un matraz evaporador rotativo con una rotación lenta, hasta 85°C por espacio de 90 minutos, y es escurrida, filtrada y lavada con aproximadamente 5 l de agua a 60°C. Se efectúa escurrimiento y secado por espacio de 18 h a 120°C. El contenido de platino calculado con respecto al catalizador, sobre la base del método de preparación, es Pt = 0,5% en peso.

25

#### EJEMPLO 9

30

##### Preparación de espinela usada como soporte

[0052] Se vierten al interior de un vaso de 5 l 1500 ml de agua desmineralizada, llevada a un pH de 10 con hidróxido amónico (32% Carlo Erba). Se añade lentamente a la solución de amoniaco bajo agitación una segunda solución que consta de 203,3 g de cloruro de magnesio y 482,86 g de hexahidrato de cloruro de aluminio y ha sido llevada a 2 l con agua desmineralizada. Durante la mezcla de las soluciones, el pH es mantenido al nivel de un valor de aproximadamente 10 mediante la adición de adecuadas soluciones de hidróxido amónico. Al final de la adición, la mezcla es mantenida en agitación por espacio de 2 h y el sólido es envejecido en el líquido madre por espacio de 16 horas, filtrado, lavado hasta el pH neutro del agua de lavado, y secado a 120°C por espacio de 16 horas. El sólido es calcinado a 400°C por espacio de 16 horas y luego a 600°C por espacio de otras 16 horas. El óxido resultante es molido y tamizado a un tamaño de tamiz de entre 18 y 35.

35

40

##### Catalizador del tipo PtZn sobre espinela de MgAl

[0053] 10 g de sólido son impregnados con una solución que consta de 5 ml de una solución de ácido cloroplatínico (Pt = 2 mg/ml), 1 ml de una solución de ZnCl<sub>2</sub> en agua (preparada disolviendo 2,2 g de cloruro de cinc en 50 ml de agua desmineralizada) y 2,5 ml de agua desmineralizada. Al sólido impregnado se le deja envejecer por espacio de 16 horas a temperatura ambiente, se le seca a 120°C por espacio de 16 horas y se le calcina a 500°C por espacio de 16 horas. El contenido de platino y cinc calculado, sobre la base del método de preparación, es Pt = 0,1% en peso, Zn = 0,2% en peso.

50

#### CATALIZADORES COMERCIALES

[0054] A los efectos de la presente invención, pueden usarse catalizadores de los que están disponibles en el mercado para aplicaciones distintas de la de la invención.

55

[0055] Es posible usar, por ejemplo, catalizadores Engelhard ESCAT<sup>MF</sup> H-60 y ESCAT<sup>MF</sup> H-50 (MF = marca de fábrica) basados en cobalto-molibdeno-fósforo y níquel-molibdeno-fósforo, respectivamente, soportados en alúmina, que están descritos en la literatura técnico-comercial facilitada por el fabricante (Engelhard Italiana S.p.A. - Vía Siusi 20 - 20132 Milán - Italia).

60

[0056] Pueden también usarse, por ejemplo, los catalizadores Akzo Nobel KF-756 y KF-841, basados en cobalto-molibdeno y níquel-molibdeno respectivamente, que están descritos en la literatura técnico-comercial facilitada por el fabricante (Akzo Nobel Chemicals S.p.A. - Vía E. Vismara 80 - 20020 Arese MI - Italia).

**EJEMPLOS DE RENDIMIENTOS CATALÍTICOS**

5 **[0057]** Los ensayos de actividad catalítica que se describen en los ejemplos fueron realizados en equipo experimental de laboratorio, en el cual es posible estudiar las condiciones de trabajo a adoptar para la óptima ejecución del proceso. Se describen a continuación el equipo y el procedimiento de trabajo.

**Ensayo catalítico: equipo y procedimiento de trabajo**

10 **[0058]** La reacción de hidroxigenación de los bencenodiolos es realizada en fase de vapor en un microrreactor tubular de lecho fijo con las características siguientes: material = acero inoxidable AISI 316L, longitud 180 mm,  $\varnothing_{int}$  = 11,5 mm, vaina termopar con  $\varnothing_{ext}$  = 3 mm. Se posiciona el reactor en un horno, lo cual permite llevarlo a la temperatura seleccionada para la reacción.

15 **[0059]** El catalizador que se usa para el ensayo tiene un tamaño de < 2 mm; y si se usa un catalizador comercial producido en un tamaño industrial, se le reduce previamente a las dimensiones deseadas. El catalizador que se carga es 5,0 g y queda posicionado en el reactor entre dos capas de cuarzo granular.

20 **[0060]** La solución de bencenodiolos es precalentada antes de ser cargada en la parte superior del reactor, y la misma es luego vaporizada y mezclada con hidrógeno directamente en el reactor (en la capa de cuarzo granular), antes de entrar en contacto con el catalizador. La solución de alimentación líquida es dosificada con una bomba del tipo HPLC, y el caudal de hidrógeno es regulado con un controlador del caudal másico.

25 **[0061]** La presión de la instalación es controlada mediante una válvula de regulación situada en la salida del reactor.

30 **[0062]** En la fase de activación del ensayo de actividad, el catalizador es calentado hasta la temperatura de reacción en una corriente de hidrógeno, a la presión y a razón del caudal establecidos para el ensayo, y es mantenido en estas condiciones por espacio de 1 hora. A continuación se aporta agua y, tras 30 minutos, se inicia el ensayo catalítico propiamente dicho, con el inicio de la aportación de solución acuosa de bencenodiolos.

35 **[0063]** La mezcla de vapores efluentes procedente de la válvula de regulación de la presión es condensada y se recogen para evaluar los rendimientos catalíticos los muestras de producto crudo de reacción.

40 **[0064]** Las muestras son analizadas por medio de cromatografía de gases y los rendimientos catalíticos son evaluados calculando la conversión de bencenodiolos y la selectividad para fenol.

45 **[0065]** La regeneración del catalizador después del ensayo de actividad fue efectuada en el mismo reactor usado para la reacción. Las condiciones de trabajo son las siguientes: temperatura = 450-550°C, presión = 1-3 bares, concentración de oxígeno = 0,1-20% y velocidad espacial horaria del gas GHSV = 3000 ÷ 6000 h<sup>-1</sup>. La corriente de nitrógeno es entonces progresivamente reducida hasta quedar finalmente anulada (en aproximadamente 1 hora), y se prolonga el tratamiento por espacio de un periodo de tiempo de 5 a 10 horas. Al final del tratamiento, el reactor es lavado con una corriente de nitrógeno, y puede reiniciarse el ensayo de la actividad catalítica.

50 **[0066]** Las tablas siguientes indican ejemplos de actividad catalítica para catalizadores basados en elementos del grupo VIB de la tabla periódica (Ejemplos 10-23) y en elementos del grupo VIII de la tabla periódica (Ejemplos 24-27). Se usan en las tablas abreviaturas y notas cuyo significado se indica a continuación.

**Abreviaturas y referencias usadas en los ejemplos:**

50 **[0067]**  
 1,2-BD = 1,2-bencenodiol  
 1,4-BD = 1,4-bencenodiol  
 BD = bencenodiolos  
 α = WHSV, referida a los bencenodiolos aportados  
 55 β = tiempo en corriente, horas de trabajo desde el comienzo del ensayo catalítico  
 γ = tiempo en corriente, horas de trabajo desde la última regeneración efectuada en el reactor  
 δ = conversión, referida a la suma de 1,2-BD + 1,4-BD  
 ε = selectividad, referida a los BD totales convertidos.

<b>Ejemplo 10</b>		
<b>Condiciones de trabajo</b>		
Temperatura de reacción (°C)	400	
Presión (bares)	3	
Solvente de los BD aportados	agua	
1,2-BD en la solución de BD (% en peso)	20,0	
1,4-BD en la solución de BD (% en peso)	10,0	
Relación H <sub>2</sub> /BD (relación molar)	20,5	
WHSV (h <sup>-1</sup> ) (α)	0,5	
<b>Rendimientos catalíticos</b>		
Tipo de catalizador	Mo / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Preparación de catalizador (véase Ejemplo)	1	
Tiempo en corriente (h) (γ)	1	10
Conversión de bencenodiol (%) (δ)	92,5	32,7
Selectividad para fenol (%) (ε)	98,4	97,6

<b>Ejemplo 11</b>		
<b>Condiciones de trabajo</b>		
Temperatura de reacción (°C)	400	
Presión (bares)	25	
Solvente de los BD aportados	agua	
1,2-BD en la solución de BD (% en peso)	20,0	
1,4-BD en la solución de BD (% en peso)	10,0	
Relación H <sub>2</sub> /BD (relación molar)	21,2	
WHSV (h <sup>-1</sup> ) (α)	0,5	
<b>Rendimientos catalíticos</b>		
Tipo de catalizador	Mo / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Preparación de catalizador (véase Ejemplo)	1	
Tiempo en corriente (h) (β)	1	20
Conversión de bencenodiol (%) (δ)	91,3	35,4
Selectividad para fenol (%) (ε)	92,2	96,9

<b>Ejemplo 12</b>		
<b>Condiciones de trabajo</b>		
Temperatura de reacción (°C)	400	
Presión (bares)	25	
Solvente de los BD aportados	agua	
1,2-BD en la solución de BD (% en peso)	20,0	
1,4-BD en la solución de BD (% en peso)	10,0	
Relación H <sub>2</sub> /BD (relación molar)	21,5	
WHSV (h <sup>-1</sup> ) (α)	0,5	
<b>Rendimientos catalíticos</b>		
Tipo de catalizador	W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Preparación de catalizador (véase Ejemplo)	2	
Tiempo en corriente (h) (γ)	1	25
Conversión de bencenodiol (%) (δ)	75,8	26,0
Selectividad para fenol (%) (ε)	81,8	90,9

<b>Ejemplo 13</b>		
<b>Condiciones de trabajo</b>		
Condiciones de trabajo como en el ejemplo 12		
<b>Rendimientos catalíticos</b>		
Tipo de catalizador	WP / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Preparación del catalizador (véase Ejemplo)	3	
Tiempo en corriente (h) (β)	10	
Conversión de bencenodiol (%) (δ)	17,4	
Selectividad para fenol (%) (ε)	92,4	

<b>Ejemplo 14</b>		
<b>Condiciones de trabajo</b>		
Temperatura de reacción (°C)	400	
Presión (bares)	3	
Solvente de los BD aportados	agua	
1,2-BD en la solución de BD (% en peso)	30,6	
1,4-BD en la solución de BD (% en peso)	---	
Relación H <sub>2</sub> /BD (relación molar)	20,3	
WHSV (h <sup>-1</sup> ) (α)	0,5	
<b>Rendimientos catalíticos</b>		
Tipo de catalizador	CoMoP / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Catalizador comercial	Escat H-60	
Tiempo en corriente (h) (β)	1	20
Conversión de bencenodiol (%) (δ)	100,0	73,6
Selectividad para fenol (%) (ε)	97,2	99,2

<b>Ejemplo 15</b>		
<b>Condiciones de trabajo</b>		
Temperatura de reacción (°C)	400	
Presión (bares)	18	
Solvente de los BD aportados	agua	
1,2-BD en la solución de BD (% en peso)	26,9	
1,4-BD en la solución de BD (% en peso)	---	
Relación H <sub>2</sub> /BD (relación molar)	23,1	
WHSV (h <sup>-1</sup> ) (α)	0,5	
<b>Rendimientos catalíticos</b>		
Tipo de catalizador	CoMoP / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Catalizador comercial	Escat H-60	
Tiempo en corriente (h) (γ)	1	85
Conversión de bencenodiol (%) (δ)	98,6	100,0
Selectividad para fenol (%) (ε)	97,9	99,0

<b>Ejemplo 16</b>		
<b>Condiciones de trabajo</b>		
Temperatura de reacción (°C)	400	
Presión (bares)	3	
Solvente de los BD aportados	agua	
1,2-BD en la solución de BD (% en peso)	15,0	
1,4-BD en la solución de BD (% en peso)	8,0	
Relación H <sub>2</sub> /BD (relación molar)	26,6	
WHSV (h <sup>-1</sup> ) (α)	0,4	
<b>Rendimientos catalíticos</b>		
Tipo de catalizador	CoMo / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Preparación de catalizador (véase Ejemplo)	4	
Tiempo en corriente (h) (β)	1	24
Conversión de bencenodiol (%) (δ)	100,0	94,4
Selectividad para fenol (%) (ε)	96,8	98,3

<b>Ejemplo 17</b>			
<b>Condiciones de trabajo</b>			
Condiciones de trabajo como en el ejemplo 12			
<b>Rendimientos catalíticos</b>			
Tipo de catalizador	CoMo		
Catalizador comercial	KF-756		
Tiempo en corriente (h) (γ)	33	133	151
Conversión de bencenodiol (%) (δ)	100,0	98,4	82,5
Selectividad para fenol (%) (ε)	94,8	97,1	97,9

<b>Ejemplo 18</b>			
<b>Condiciones de trabajo</b>			
Condiciones de trabajo como en el ejemplo 12			
<b>Rendimientos catalíticos</b>			
Tipo de catalizador	CoMoP / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Catalizador comercial	Escat H-60		
Tiempo en corriente (h) (γ)	36	71	116
Conversión de bencenodiol (%) (δ)	100,0	100,0	100,0
Selectividad para fenol (%) (ε)	93,2	96,9	97,5

<b>Ejemplo 19</b>			
<b>Condiciones de trabajo</b>			
Condiciones de trabajo como en el ejemplo 11			
<b>Rendimientos catalíticos</b>			
Tipo de catalizador	CoMoW / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Preparación de catalizador (véase Ejemplo)	5		
Tiempo en corriente (h) (β)	1	15	
Conversión de bencenodiol (%) (δ)	99,9	99,7	
Selectividad para fenol (%) (ε)	96,8	95,2	

<b>Ejemplo 20</b>			
<b>Condiciones de trabajo</b>			
Condiciones de trabajo como en el ejemplo 11			
<b>Rendimientos catalíticos</b>			
Tipo de catalizador	FeMo / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Preparación de catalizador (véase Ejemplo)	6		
Tiempo en corriente (h) (β)	1	20	
Conversión de bencenodiol (%) (δ)	99,2	28,3	
Selectividad para fenol (%) (ε)	95,3	97,8	

<b>Ejemplo 21</b>			
<b>Condiciones de trabajo</b>			
Condiciones de trabajo como en el ejemplo 12			
<b>Rendimientos catalíticos</b>			
Tipo de catalizador	FeMo / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Preparación del catalizador (véase Ejemplo)	6		
Tiempo en corriente (h) (γ)	2	45	97
Conversión de bencenodiol (%) (δ)	99,9	99,5	60,9
Selectividad para fenol (%) (ε)	97,8	96,9	97,9

<b>Ejemplo 22</b>			
<b>Condiciones de trabajo</b>			
Condiciones de trabajo como en el ejemplo 11			
<b>Rendimientos catalíticos</b>			
Tipo de catalizador	NiMo		
Catalizador comercial	KF-841		
Tiempo en corriente (h) (γ)	1	93	187
Conversión de bencenodiol (%) (δ)	99,8	100,0	100,0
Selectividad para fenol (%) (ε)	84,1	95,3	95,9

<b>Ejemplo 23</b>			
<b>Condiciones de trabajo</b>			
Condiciones de trabajo como en el ejemplo 11			
<b>Rendimientos catalíticos</b>			
Tipo de catalizador	NiMoP / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Catalizador comercial	Escat H-50		
Tiempo en corriente (h) (β)	1	80	157
Conversión de bencenodiol (%) (δ)	99,8	100,0	99,7
Selectividad para fenol (%) (ε)	93,3	94,7	94,5

<b>Ejemplo 24</b>		
<b>Condiciones de trabajo</b>		
Condiciones de trabajo como en el ejemplo 11		
<b>Rendimientos catalíticos</b>		
Tipo de catalizador	Co / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Preparación de catalizador (véase Ejemplo)	7	
Tiempo en corriente (h) ( $\beta$ )	1	20
Conversión de bencenodiol (%) ( $\delta$ )	69,9	23,2
Selectividad para fenol (%) ( $\epsilon$ )	95,4	88,0

<b>Ejemplo 25</b>		
<b>Condiciones de trabajo</b>		
Temperatura de reacción (°C)	250	
Presión (bares)	25	
Solvente de los BD aportados	agua	
1,2-BD en la solución de BD (% en peso)	20,0	
1,4-BD en la solución de BD (% en peso)	10,0	
Relación H <sub>2</sub> /BD (relación molar)	6,0	
WHSV (h <sup>-1</sup> ) ( $\alpha$ )	0,9	
<b>Rendimientos catalíticos</b>		
Tipo de catalizador	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Preparación de catalizador (véase Ejemplo)	8	
Tiempo en corriente (h) ( $\gamma$ )	5	15
Conversión de bencenodiol (%) ( $\delta$ )	93,0	81,0
Selectividad para fenol (%) ( $\epsilon$ )	19,1	36,0

<b>Ejemplo 26</b>		
<b>Condiciones de trabajo</b>		
Condiciones de trabajo como en el ejemplo 11		
<b>Rendimientos catalíticos</b>		
Tipo de catalizador	PnZn / Espinela MgAl	
Preparación de catalizador (véase Ejemplo)	9	
Tiempo en corriente (h) ( $\beta$ )	1	48
Conversión de bencenodiol (%) ( $\delta$ )	99,2	84,3
Selectividad para fenol (%) ( $\epsilon$ )	46,6	37,8

<b>Ejemplo 27</b>		
<b>Condiciones de trabajo</b>		
Temperatura de reacción (°C)	450	
Presión (bares)	25	
Solvente de los BD aportados	agua	
1,2-BD en la solución de BD (% en peso)	19,8	
1,4-BD en la solución de BD (% en peso)	10,0	
Relación H <sub>2</sub> /BD (relación molar)	6,1	
WHSV (h <sup>-1</sup> ) ( $\alpha$ )	0,9	
<b>Rendimientos catalíticos</b>		
Tipo de catalizador	PtZn / Espinela MgAl	
Preparación de catalizador (véase Ejemplo)	9	
Tiempo en corriente (h) ( $\gamma$ )	37	
Conversión de bencenodiol (%) ( $\delta$ )	81,4	
Selectividad para fenol (%) ( $\epsilon$ )	74,7	

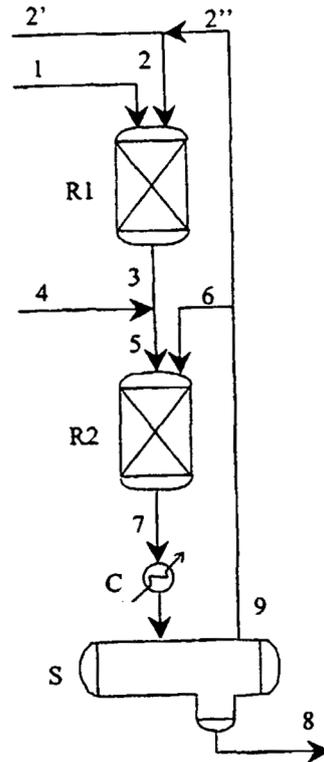
## REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para la preparación de fenol, **caracterizado por el hecho de que** el fenol es obtenido por medio de hidredesoxigenación de bencenodiolos con hidrógeno, trabajando en continuo, en solución acuosa, a temperaturas que van desde 250 hasta 500°C, a presiones de 1-100 bares y en presencia de un catalizador basado en elementos del grupo VIB o sus mezclas o del grupo VIII de la tabla periódica o sus mezclas.
- 10 2. Proceso según la reivindicación 1, en donde los bencenodiolos son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de 1,2-bencenodiol, 1,3-bencenodiol, 1,4-bencenodiol o sus mezclas.
- 15 3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, en donde la reacción es realizada en fase de vapor a una temperatura de 300-450°C, a una presión de 3-50 bares y a una velocidad espacial expresada como kg de bencenodiolos/h/kg de catalizador de 0,1-10 h<sup>-1</sup>.
- 20 4. Proceso según la reivindicación 3, en donde la reacción es realizada a una velocidad espacial de 0,5-5 h<sup>-1</sup>.
- 25 5. Proceso según la reivindicación 1, en donde la reacción es realizada dentro de un reactor adiabático de lecho fijo que contiene el catalizador, en cuyo proceso es aportada una corriente que contiene una solución acuosa de bencenodiolos, a concentraciones que van desde un 5 hasta un 60% en peso, junto con una corriente de hidrógeno, en una cantidad tal que la relación entre los moles totales de hidrógeno y bencenodiolos va desde 2:1 hasta 50:1.
- 30 6. Proceso según la reivindicación 5, en donde es aportada al interior del reactor una solución acuosa de bencenodiolos, a concentraciones que van desde un 10 hasta un 40%, y una corriente de hidrógeno en una cantidad tal que la relación entre los moles totales de hidrógeno y bencenodiolos va desde 5:1 hasta 30:1.
- 35 7. Proceso según la reivindicación 5 o 6, en donde la corriente de alimentación es vaporizada y calentada hasta una temperatura que va desde 250 hasta 500°C y la presión es mantenida al nivel de un valor que va desde 1 hasta 100 bares.
- 40 8. Proceso según la reivindicación 1, en donde el catalizador basado en los elementos del grupo VIB es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de molibdeno y tungsteno.
- 45 9. Proceso según la reivindicación 1, en donde el catalizador basado en elementos del grupo VIB contiene como promotores un elemento seleccionado de entre los pertenecientes al grupo VIII, fósforo o sus mezclas.
- 50 10. Proceso según la reivindicación 9, en donde los promotores del grupo VIII son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de níquel, cobalto, hierro y rutenio.
- 55 11. Proceso según la reivindicación 1, en donde el catalizador basado en elementos del grupo VIII es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de cobalto, paladio, níquel y platino.
- 60 12. Proceso según la reivindicación 1, en donde el catalizador basado en elementos del grupo VIII contiene como promotores un elemento seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de cinc, renio, selenio, estaño, germanio y plomo o sus mezclas.
13. Proceso según la reivindicación 1, 9 o 12, en donde el catalizador es depositado sobre un soporte.
14. Proceso según la reivindicación 13, en donde el soporte es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de alúmina, sílice, dióxido de titanio, aluminosilicatos cristalinos o amorfos, espinelas cristalinas o sus mezclas.
15. Proceso según la reivindicación 13 o 14, en donde el catalizador basado en un elemento del grupo VIB está presente sobre el soporte a una concentración que va desde un 1 hasta un 50% en peso y los promotores de estos catalizadores están presentes a concentraciones que van desde un 0,1 hasta un 100% atómico con respecto al elemento del grupo VIB.
16. Proceso según la reivindicación 15, en donde el catalizador basado en un elemento del grupo VIB está presente sobre el soporte a una concentración que va desde un 3 hasta un 30% en peso y los promotores de estos catalizadores están presentes a concentraciones que van desde un 1 hasta un 50% atómico con respecto al elemento del grupo VIB.
17. Proceso según la reivindicación 13 o 14, en donde el catalizador basado en un elemento del grupo VIII está presente sobre el soporte a una concentración que va desde un 0,05 hasta un 20% en peso y los promotores de

estos catalizadores están presentes a concentraciones que van desde un 0,5 hasta un 200% atómico con respecto al elemento del grupo VIII.

- 5 18. Proceso según la reivindicación 17, en donde el catalizador basado en un elemento del grupo VIII está presente sobre el soporte a una concentración que va desde un 0,1 hasta un 10% en peso y los promotores de estos catalizadores están presentes a concentraciones que van desde un 1 hasta un 120% atómico con respecto al elemento del grupo VIII.
- 10 19. Proceso según la reivindicación 1, en donde la reacción es realizada en dos o más reactores adiabáticos de lecho fijo en serie, enfriando la corriente que sale de un reactor antes de que la misma entre en el siguiente, a fin de limitar el incremento de temperatura en cada reactor a un valor de menos de 40°C.
- 15 20. Proceso según la reivindicación 19, en donde tanto la alimentación con agua como la alimentación con hidrógeno son parcializadas a los distintos reactores, operando de forma tal que el incremento de temperatura en cada reactor no sea de más de 40°C.
- 20 21. Proceso según la reivindicación 19, en donde la reacción es realizada en dos reactores que son alternativamente insertados en reacción y regeneración.
- 20 22. Proceso según la reivindicación 1, en donde los catalizadores son sometidos a regeneración por medio de combustión a una temperatura que va desde 400 hasta 550°C y a una presión que va desde 1 hasta 3 bares, con mezclas de oxígeno y nitrógeno en una relación que va desde un 0,1 hasta un 20% volumétrico y a una velocidad espacial, expresada en l de mezcla gaseosa/h/l de catalizador, igual a  $3000 \div 6000 \text{ h}^{-1}$ .
- 25 23. Proceso según la reivindicación 22, en donde la regeneración es realizada en el mismo reactor en el que se pone el catalizador para la reacción.

**FIGURA 1**  
**ESQUEMA DEL EQUIPO PARA LA HIDRODESOXIGENACIÓN**  
**DE BENCENODIOLES EN DOS PASOS**



- R1 Primer reactor
- R2 Segundo reactor
- C Condensador
- S Separador de gas/líquido
- 1. Bencenodiolos en solución acuosa, alimentación para R1
- 2. Hidrógeno, alimentación para R1
- 2'. Hidrógeno sin usar, alimentación para R1
- 2''. Hidrógeno reciclado, alimentación para R1
- 3. Corriente que sale de R1
- 4. Agua de refrigeración
- 5. Mezcla enfriada, alimentación para R2
- 6. Hidrógeno reciclado, alimentación para R2
- 7. Corriente que sale de R2
- 8. Solución acuosa de fenol crudo
- 9. Hidrógeno para reciclaje.