

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 243**

51 Int. Cl.:

**C07C 37/60** (2006.01)

**C07C 39/04** (2006.01)

**B01J 37/12** (2006.01)

**B01J 29/89** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2005 E 05806552 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2015 EP 1814836**

54 Título: **Procedimiento continuo para la preparación de fenol a partir de benceno en un reactor de lecho fijo**

30 Prioridad:

**12.11.2004 IT MI20042169**

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

**02.10.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BIANCHI, DANIELE;  
BORTOLO, ROSSELLA;  
BUSTO, CHIARA y  
LAZZARI, CARLA**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**ES 2 547 243 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 continuo para la preparación de fenol a partir de benceno en un reactor de lecho fijo.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento continuo para la preparación de fenol por oxidación directa de benceno con peróxido de hidrógeno, llevándose a cabo dicho procedimiento en un reactor de lecho fijo.

Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de fenol, en el que la reacción de oxidación se lleva a cabo en presencia de un catalizador a base de silicalita de titanio y en determinadas condiciones operativas.

10 La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento para la activación del catalizador a base de silicalita de titanio TS-1.

15 El fenol es un producto intermedio industrial muy importante, muy utilizado en la producción de policarbonatos u otras resinas fenólicas.

Actualmente, el fenol se produce mediante el "proceso de Hock", que comprende la alquilación del benceno a cumeno y la posterior oxidación del cumeno a hidroperóxido, que se descompone en fenol y acetona.

20 En la técnica se conocen diversos procedimientos para la preparación de fenol, que se basan en la oxidación directa del benceno con peróxido de hidrógeno en presencia de sistemas catalíticos adecuados.

Por ejemplo, es conocido un procedimiento que se lleva a cabo en presencia de un catalizador a base de silicalita de titanio y en un disolvente orgánico capaz de potenciar el contacto entre el sustrato orgánico y el peróxido de hidrógeno.

25 La conversión y la selectividad de los procedimientos para la preparación de fenol por oxidación directa se pueden mejorar trabajando en presencia de disolventes específicos, como por ejemplo el sulfolano (documento EP A 919531).

30 En este caso, el procedimiento se lleva a cabo en un reactor por lotes que funciona en un sistema de reacción de dos fases compuesto por el catalizador sólido y una fase orgánica que comprende sulfolano/agua/benceno en una proporción que hace que la mezcla de reacción sea homogénea.

35 También pueden obtenerse mejoras en la productividad de los procedimientos de producción de fenol mediante la activación del catalizador con peróxido de hidrógeno y iones flúor, tal como se describe en la solicitud de patente europea EP A 958861.

40 Pueden obtenerse otras mejoras trabajando en un sistema de reacción de tres fases compuesto por un catalizador sólido, una fase acuosa y una fase orgánica, que comprende el compuesto aromático y el disolvente, tal como se describe en la solicitud de patente PCT/EP02/12169.

45 Generalmente, los procedimientos para la preparación de fenol por oxidación directa de benceno que se describen en la técnica conocida se llevan a cabo en reactores de tipo CSTR, en los que el catalizador a base de silicalita de titanio se mantiene en suspensión en forma de polvo fino.

50 En estos procedimientos, la separación del efluente de la reacción y el catalizador solo se puede llevar a cabo eficazmente por filtración dentro del reactor.

Sin embargo, esta operación no se puede llevar a cabo en los procedimientos según la técnica conocida, ya que, debido a las bajas concentraciones de los productos, la superficie filtrante necesaria sería demasiado grande.

55 Así pues, la única solución tecnológica posible consiste en llevar a cabo la filtración fuera de los reactores CSTR. Sin embargo, esta operación es tecnológicamente compleja debido a la necesidad de utilizar equipos adicionales y materiales resistentes a la abrasión, así como de mantener la eficacia de los filtros.

60 La patente US nº 5.233.097 da a conocer la hidroxilación de núcleos aromáticos de un compuesto aromático, que comprende la reacción de dicho compuesto aromático con un peróxido a una temperatura de 10-60°C y en presencia de una composición de tamiz molecular cristalina de titanoaluminosilicato, que presenta titanio, aluminio y silicio en forma de unidades estructurales de óxido tetraédrico. El catalizador proporciona tasas de conversión de peróxido y selectividad del producto. Dicho método se puede aplicar en modo por lotes o continuo.

65 Se ha descubierto un procedimiento que permite la síntesis directa de fenol a partir de benceno con elevadas conversiones y productividades, y que, al mismo tiempo, elimina los problemas debidos a la filtración.

En la práctica, la presente invención prevé que el procedimiento se pueda llevar a cabo en modo continuo en un reactor de lecho fijo, trabajando en determinadas condiciones operativas y según dos procedimientos diferentes: en fase líquida homogénea o con dos fases líquidas, utilizando en ambos casos sulfolano como disolvente.

5 En relación con esto, el objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento continuo para la preparación de fenol por oxidación directa de benceno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador a base de silicalita de titanio TS-1, que comprende:

10 (a) ejecutar el procedimiento en un reactor de lecho fijo que contiene el catalizador a base de TS-1 a una temperatura comprendida dentro del intervalo 80-120°C y a una presión comprendida dentro del intervalo 3,03975-15,19875 bar (3-15 atm);

15 (b) suministrar al reactor un flujo que contiene H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, benceno, sulfolano y agua en fase simple o doble, estando comprendidas las cantidades de los componentes individuales dentro de los intervalos de 0,2-6, 15-60, 30-80, 0,5-30 partes en peso, respectivamente, por cada 100 unidades suministradas, y cuyo caudal total se calcula de modo que el tiempo de permanencia en el reactor esté comprendido entre 0,3 y 2 min (siendo el tiempo de permanencia la relación entre la cantidad en peso de catalizador y el caudal de alimentación);

20 (c) recuperación de los productos, los subproductos y el disolvente a partir del flujo líquido que sale del reactor.

El procedimiento según la presente invención permite obtener diferentes ventajas:

25 - simplifica considerablemente las operaciones que intervienen en los procesos de oxidación de los sustratos aromáticos, ya que la filtración ya no resulta necesaria, y también evita el reciclaje de parte del efluente líquido de reacción;

- reduce los costes de inversión para la producción de la planta;

30 - hace que el proceso se vuelva más versátil, ya que también es posible trabajar con dos fases líquidas (sistema de tres fases).

El procedimiento según la presente invención se puede llevar a cabo eficazmente en modo continuo y utilizando varios reactores.

35 En este caso, se ha descubierto que es posible mejorar la selectividad subdividiendo el suministro de peróxido de hidrógeno en partes iguales entre los diversos reactores.

El procedimiento según la presente invención se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo (de flujo de pistón) cargado con el catalizador a base de silicalita de titanio.

40 Los catalizadores de la presente invención son silicalitas de titanio con una estructura MFI y que presentan la fórmula general xTiO<sub>2</sub>·(1-x)SiO<sub>2</sub>, donde x está comprendida entre 0,0001 y 0,04.

45 Las características estructurales de estos catalizadores, así como su método de preparación, se describen en las patentes US nº 4.410.501, US nº 4.954.653, US nº 4.701.428, y el documento EP A906784.

Los catalizadores de la presente invención se utilizan en forma extrudida mediante la formulación de la silicalita de titanio con un ligando inerte, tal como sílice, según las técnicas conocidas por los expertos en la materia.

50 Pueden encontrarse ejemplos de estas formulaciones en las patentes US nº 6.491.861, US nº 6.551.546, y los documentos US 2003/0078160, US 2003/0130116.

55 La reacción para la producción de fenol por oxidación directa de benceno con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se puede llevar a cabo según dos procedimientos diferentes: en fase líquida homogénea (sistema de fase doble) o con dos fases líquidas (sistema de fase triple), utilizando en ambos casos sulfolano como disolvente.

En el procedimiento de producción de fenol, la relación de alimentación entre el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el benceno, el sulfolano y el agua llevan a la presencia de una única fase líquida o de dos fases inmiscibles.

60 Cuando se trabaja con una sola fase líquida, las cantidades de alimentación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, benceno, sulfolano y agua están comprendidas, generalmente, dentro de los intervalos de 0,2-4, 20-60, 40-80, 0,5-5 partes en peso, respectivamente, por 100 unidades suministradas; mientras que, cuando se trabaja en presencia de dos fases inmiscibles, las cantidades están comprendidas dentro de los intervalos 0,3-6, 15-50, 30-70, 10-30.

65 En ambos casos, se calcula el caudal total para que el tiempo de permanencia esté comprendido entre 0,3 y 2 min.

Preferentemente, la oxidación del benceno a fenol con peróxido de hidrógeno se lleva a cabo en un sistema que comprende una serie de reactores de lecho fijo de flujo de pistón (de un mínimo de dos reactores a un máximo de 10).

5 Cada reactor comprende un único lecho de catalizador, con o sin camisa de calentamiento exterior.

En este último caso, los reactores funcionan adiabáticamente y el tratamiento de activación del catalizador se lleva a cabo en un aparato específico.

10 En particular, el esquema de la sección de reacción que se muestra en la figura 1 prevé seis reactores tubulares, llamados R110, ..., R160. Los flujos de líquido indicados se refieren a la fase líquida homogénea o a la suma de las dos fases inmiscibles, según el caso.

15 Todo el benceno y el sulfolano necesarios para la reacción se mezclan (M110) y se mandan al primer reactor (R110).

20 Por otro lado, el peróxido de hidrógeno en solución acuosa se subdivide en partes iguales y se incorpora (en M110-M160) al flujo principal antes de cada reactor a fin de mantener la concentración baja y, en consecuencia, limitar su descomposición en oxígeno.

Cada reactor consume toda la cantidad suministrada de peróxido de hidrógeno.

25 Al subdividir el peróxido de hidrógeno entre diversos reactores, la concentración de fenol que se forma en los primeros reactores también se mantiene baja; de este modo, es posible limitar las reacciones que conducen a la formación de subproductos (catecol e hidroquinona) más eficazmente que cuando se trabaja con un número menor de reactores.

30 La cantidad de reactivos que se suministran a los diferentes reactores varía en función de si el procedimiento se lleva a cabo en fase simple o doble.

35 Típicamente, cuando se trabaja en fase simple, las cantidades de los componentes del flujo de alimentación (expresadas en partes en peso por 100 unidades suministradas) están comprendidas dentro del intervalo 0,2-4 para el peróxido de hidrógeno, 20-60 para el benceno, 40-80 para el sulfolano, 0,5-5 para el agua y, preferentemente, 0,2-4 para el peróxido de hidrógeno, 30-50 para el benceno, 45-70 para el sulfolano, 0,5-5 para el agua.

40 En cambio, cuando se trabaja en fase doble, las cantidades de los componentes del flujo de alimentación (expresadas en partes en peso por 100 unidades suministradas) están comprendidas dentro del intervalo 0,3-6 para el peróxido de hidrógeno, 15-50 para el benceno, 30-70 para el sulfolano, 10-30 para el agua y, preferentemente, 0,3-5 para el peróxido de hidrógeno, 20-40 para el benceno, 35-60 para el sulfolano, 10-30 para el agua.

El nitrógeno se envía a la parte superior de cada reactor para mantener los vapores fuera del límite explosivo.

45 Los reactores pueden hacerse funcionar en condiciones adiabáticas o con regulación termostática, con un intervalo de temperaturas de 80-120°C y una presión de 3,03975-15,19875 bar (3-15 atm), preferentemente de 90-110°C y 5,06625-7,09275 bar (5-7 atm).

Se dispone un intercambiador de calor (E110, ..., E160) entre un reactor y el siguiente a fin de reducir la temperatura del flujo de salida antes de suministrarlo al reactor subsiguiente.

50 Si se utilizan reactores adiabáticos, la ausencia de intercambio térmico (en los reactores) los hace particularmente sencillos desde el punto de vista constructivo.

55 El caudal total de alimentación se calcula para que el tiempo de permanencia en el reactor esté comprendido entre 0,3 y 2 min.

Al trabajar según la presente invención, tal como se ha descrito anteriormente, se obtienen conversiones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> del 100% con una selectividad de benceno del orden del 85-92%.

60 Además, trabajando en fase doble, la velocidad de reacción aumenta con respecto a la fase homogénea, lo que permite utilizar menores cantidades de catalizador y reactores más pequeños, además de limitar la temperatura a valores más bajos.

La fase doble permite que se mantenga invariable la selectividad de benceno, así como la cantidad formada de catecol e hidroquinona.

65

Las propiedades catalíticas del catalizador que se utiliza en la oxidación de benceno se pueden mejorar mediante un tratamiento de activación con fluoruros y peróxido de hidrógeno.

5 Dicho tratamiento se puede llevar a cabo sobre el polvo, antes de la extrusión, en un proceso por lotes al que sigue una serie de lavados con agua y filtraciones (tal como se describe en el documento EP 958861).

10 Se ha descubierto que el proceso de activación se puede llevar a cabo en modo continuo, directamente en la columna donde tiene lugar la reacción de síntesis: de este modo, el tratamiento es más simple y más fácil de aplicar a escala industrial.

El procedimiento de activación según la presente invención prevé que las cantidades de catalizador por tratar y de reactivos se seleccionen de modo que se disponga de una razón molar flúor/titanio comprendida entre 0,5 y 3,0, preferentemente de 2,5, y una razón molar  $H_2O_2$ /titanio comprendida entre 3,0 y 15, preferentemente de 11.

15 El catalizador puede utilizarse como tal o íntimamente mezclado con un material inerte, de dimensiones similares, en una cantidad igual al peso del propio catalizador.

20 El material inerte puede seleccionarse entre cuarzo, corindón, material cerámico, vidrio, sílice extrudido, y es preferentemente cuarzo.

El catalizador, o su mezcla con el material inerte, se carga en el reactor, que a continuación se lleva a temperaturas comprendidas entre 20°C y 120°C, preferentemente de 80°C, y se le suministra una solución acuosa de fluoruro ácido de amonio ( $NH_4HF_2$ ) y peróxido de hidrógeno.

25 El período de alimentación está comprendido entre 2 y 6 horas, siendo preferentemente de 4 horas.

30 La solución de alimentación contiene fluoruro ácido de amonio en una concentración comprendida entre el 0,1% y el 1% en peso, preferentemente del 0,25%, y peróxido de hidrógeno en una concentración comprendida entre el 3% y el 10% en peso, preferentemente del 4,8%. Al final de la reacción, se suministra agua al reactor a fin de eliminar los residuos de reactivos y, a continuación, se vacía el líquido y el catalizador se somete a un tratamiento de calcinación o secado.

35 El efluente líquido que sale del reactor al final de la reacción, que contiene los productos y subproductos, así como el disolvente que debe recuperarse para su reutilización, debe ser sometido a la sección de purificación.

La purificación de los productos y la recuperación del disolvente se pueden llevar a cabo mediante el procedimiento descrito en el documento EP 3076502.

40 Sin embargo, este procedimiento presenta la desventaja de que la solución que procede del reactor y se manda a la sección de destilación contiene una cantidad elevada de agua y sulfolano, cuya presencia dificulta la producción de fenol puro.

45 Se ha descubierto un procedimiento para la recuperación de los productos y el disolvente que permite reducir la cantidad de agua y de sulfolano que se envían a la destilación, con lo que se obtienen operaciones de destilación más eficientes y económicas.

50 En la práctica, el procedimiento según la presente invención prevé que el flujo de líquido de dos fases que sale de los reactores sea sometido a una extracción líquido-líquido utilizando agua y benceno como disolventes de extracción.

El agua se suministra por la cabeza de la columna y tiene la función de extraer principalmente el sulfolano, mientras que el benceno, que se suministra por la parte inferior de la columna, tiene la función de extraer principalmente el fenol.

55 Los bifenoles y otros subproductos se dividen en dos flujos.

El flujo orgánico, enriquecido en benceno y fenol, se manda a destilación, mientras que el flujo acuoso, enriquecido en agua y sulfolano, se manda directamente a salificación a fin de recuperar los bifenoles.

60 Más específicamente, la mezcla de reacción, que contiene benceno, agua, fenol, sulfolano y subproductos de la reacción (bifenoles), se manda a una o más columnas de extracción, a las que también se mandan benceno y agua. El agua (nueva o reciclada de otro equipo) se suministra desde arriba, la mezcla de reacción se suministra en un punto intermedio y el benceno (nuevo o reciclado de otro equipo) se suministra desde abajo. Por la cabeza de la columna sale una fase orgánica ligera, más rica en benceno y fenol y con menos sulfolano y agua que la mezcla procedente de la reacción; por la parte inferior de la columna sale una fase acuosa pesada, más rica en agua y sulfolano y más pobre en benceno y fenol que la mezcla procedente de la reacción.

La fase orgánica se manda a la sección de destilación, mientras que la fase acuosa se manda a la unidad de salificación de bifenoles.

5 Las secciones de destilación y de recuperación de bifenoles tienen una configuración análoga a la descrita en la patente US 10/716460, aunque gracias a la sección de extracción anterior, tienen unas dimensiones reducidas y menores consumos de energía.

10 Además de la separación y purificación del fenol, el procedimiento adoptado permite obtener un disolvente purificado que contiene el benceno necesario para su reciclaje hacia el reactor de oxidación, así como bifenoles disueltos en agua que, a continuación, se transforman de nuevo en fenol mediante hidroxigenación catalítica, tal como se describe en el documento US 10/716460.

### 15 **Ejemplo 1**

#### Activación del catalizador

Se cargan 7.100 kg de catalizador TS-1 (extrudido con el 15% en peso de sílice) en un reactor tubular, tal como se describe en los ejemplos 2 y 3, que se lleva a una temperatura de 80°C.

20 Se disuelven 207 kg de fluoruro ácido de amonio ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) y 3.944 kg de peróxido de hidrógeno al 30% en peso en 81.000 kg de agua destilada, y se suministran al reactor con un caudal de 20 m<sup>3</sup>/h. Al final de la adición, se suministran al reactor 40.500 kg de agua para eliminar los residuos de reactivos. Por último, el reactor se vacía y la temperatura se lleva a 350°C durante 8 horas en un flujo de gas inerte.

25 El catalizador tratado de este modo está listo para ser utilizado en la síntesis de fenol, y tiene la siguiente composición:  $\text{SiO}_2 = 98,20\%$ ,  $\text{TiO}_2 = 1,80\%$ .

### 30 **Ejemplo 2**

#### Preparación de fenol en fase homogénea

El suministro de benceno y de sulfolano a M110 es, respectivamente, de 251,1 t/h y 363,35 t/h. Cada uno de los seis flujos de peróxido de hidrógeno (al 40% en peso de agua) es igual a 3,36 t/h.

35 El M110 mezcla y el E110 calienta los flujos de alimentación desde la temperatura ambiente hasta 100°C.

En R110, el peróxido de hidrógeno se convierte por completo en productos de reacción y, al trabajar en condiciones adiabáticas, la temperatura se eleva de 100°C a 112°C.

40 El M120 mezcla el efluente del primer reactor con la segunda cantidad de peróxido de hidrógeno, y el E120 enfría este flujo a 100°C. Dado que las cantidades de peróxido de hidrógeno son comparables, la temperatura de R120 también aumenta de 100°C a 112°C.

45 Los subsiguientes M130, ..., M160 y E130, ..., E160 tienen la misma función que M120 y E120, y los reactores R130, ..., R160 se comportan de manera análoga al R120.

Cada uno de los reactores contiene 9.000 kg de catalizador (activado tal como se describe en el ejemplo 1) y tiene las siguientes dimensiones: D = 2,75 m, H = 3,14 m.

50 El efluente líquido que sale del último reactor presenta un caudal de 639,8 t/h y la siguiente composición: benceno = 35,9% en peso, fenol = 3,20% en peso, catecol = 0,55% en peso, hidroquinona = 0,29% en peso, sulfolano = 56,79% en peso, agua = 3,23% en peso.

55 Los rendimientos globales obtenidos son:

Conversión de $\text{H}_2\text{O}_2$	[%] 100
Selectividad de benceno	[%] 87,5
Selectividad de $\text{H}_2\text{O}_2$	[%] 74,0
$\text{H}_2\text{O}_2$ a $\text{O}_2$	[%] 5,3
$\text{H}_2\text{O}_2$ a (catecol + hidroquinona)	[%] 21,0

**Ejemplo 3**

Preparación de fenol en fase doble

5 El suministro de benceno, agua y sulfolano a M110 es, respectivamente, de 143,19 t/h, 2.226,33 t/h y 96,36 t/h. Cada uno de los seis flujos de peróxido de hidrógeno (al 65% en peso de agua) es igual a 6,12 t/h.

El M110 mezcla y el E110 calienta los flujos de alimentación desde la temperatura ambiente hasta 95°C.

10 En R110, el peróxido de hidrógeno se convierte por completo en productos de reacción y, al trabajar en condiciones adiabáticas, la temperatura se eleva de 95°C a 108,5°C.

15 El M120 mezcla el efluente del primer reactor (mezcla bifásica) con la segunda cantidad de peróxido de hidrógeno, y el E120 enfría este flujo a 95°C. Dado que las cantidades de peróxido de hidrógeno son comparables, la temperatura de R120 también aumenta de 95°C a 108,5°C.

Los subsiguientes M130, ..., M160 y E130, ..., E160 tienen la misma función que M120 y E120, y los reactores R130, ..., R160 se comportan de manera análoga al R120.

20 Cada uno de los reactores contiene 7.100 kg de catalizador (activado tal como se describe en el ejemplo 1) y tiene las siguientes dimensiones: D = 2,54 m, H = 2,91 m.

25 El flujo líquido (bifásico) que sale del último reactor presenta un caudal de 493,80 t/h y la siguiente composición: benceno = 23,73% en peso, fenol = 4,41% en peso, catecol = 0,54% en peso, hidroquinona = 0,29% en peso, sulfolano = 45,83% en peso, agua = 24,73% en peso.

Los rendimientos globales obtenidos son:

Conversión de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[%] 100
Selectividad de benceno	[%] 85
Selectividad de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[%] 61,5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a O <sub>2</sub>	[%] 16
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a (catecol + hidroquinona)	[%] 19,8

30

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento continuo para la preparación de fenol por oxidación directa de benceno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador a base de silicalita de titanio TS-1, que comprende:
- 5 (a) ejecutar el procedimiento en un reactor de lecho fijo que contiene el catalizador a base de TS-1 a una temperatura comprendida entre 80 y 120°C y a una presión comprendida entre 3,03975 y 15,19875 bar (3-15 atm);
- 10 (b) suministrar al reactor una corriente que contiene H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, benceno, sulfolano y agua en una fase simple o doble, en el que las cantidades de los componentes individuales están comprendidas dentro de los intervalos de 0,2-6, 15-60, 30-80, 0,5-30 partes en peso, respectivamente, por cada 100 unidades suministradas, y cuyo caudal total se calcula de manera que el tiempo de permanencia en el reactor está comprendido entre 0,3 y 2 min;
- 15 (c) recuperar los productos, los subproductos y el disolvente a partir de la corriente líquida que sale del reactor.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 90 y 110°C y a una presión comprendida entre 5,06625 y 7,09275 bar (5-7 atm).
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la corriente que contiene H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, benceno, sulfolano y agua se encuentra en fase doble y las cantidades de los componentes individuales están comprendidas, respectivamente, entre 0,3 y 6, 15 y 50, 30 y 70, 10 y 30 partes en peso por 100 unidades suministradas, y cuyo caudal total se calcula de manera que el tiempo de permanencia en el reactor está comprendido entre 0,3 y 2 min.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que las cantidades de los componentes individuales están comprendidas, respectivamente, entre 0,3 y 5, 20 y 40, 35 y 60, 10 y 30 partes en peso por 100 unidades suministradas.
- 30 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la oxidación del benceno se lleva a cabo en un sistema que comprende de dos a diez reactores de lecho fijo de flujo de pistón dispuestos en serie.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el suministro del peróxido de hidrógeno se subdivide en partes iguales entre los reactores y se añade a la corriente de alimentación.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el tiempo de permanencia de la corriente de alimentación en cada reactor está comprendido entre 0,4 y 2,0 minutos.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador se utiliza en forma extrudida.
- 40 9. Procedimiento para la activación del catalizador a base de silicalita de titanio TS-1 según la reivindicación 1, que comprende:
- 45 - suministrar al reactor que contiene el catalizador, como tal o mezclado con un material inerte, a una temperatura comprendida entre 20 y 120°C, una solución acuosa que contiene fluoruro ácido de amonio en una concentración comprendida entre 0,1% y 1% en peso y peróxido de hidrógeno en una concentración comprendida entre 3% y 10% en peso, durante un período comprendido entre 2 y 6 horas;
  - suministrar agua al reactor al final de la reacción;
  - 50 - secar o calcinar el catalizador contenido en el reactor.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el reactor se alimenta, a una temperatura de 80°C, con una solución acuosa que contiene fluoruro ácido de amonio a una concentración de 0,25% y peróxido de hidrógeno a una concentración de 4,8%.
- 55 11. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la solución acuosa que contiene fluoruro ácido de amonio y peróxido de hidrógeno se suministra en una cantidad tal que la razón molar entre el flúor contenido en la solución y el titanio contenido en el catalizador está comprendida entre 0,5 y 3,0, y la razón molar entre el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el titanio está comprendida entre 3,0 y 15.
- 60 12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que la razón molar entre el flúor y el titanio es de 2,5.
13. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el material inerte se selecciona de entre cuarzo, corindón, material cerámico, vidrio, sílice extrudido.
- 65 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el material inerte es el cuarzo.

15. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador a base de TS-1 se activa de acuerdo con el procedimiento según la reivindicación 9.

5 16. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la recuperación de los productos, los subproductos y el disolvente a partir de la corriente líquida que sale del reactor comprende:

- 10 - enviar el flujo de líquido que sale de los reactores y que contiene benceno, agua, fenol, sulfolano y subproductos de la reacción a un punto intermedio de una o más columnas de extracción;
- suministrar agua nueva o reciclada desde la parte superior de la columna de extracción;
- suministrar benceno nuevo o reciclado desde la parte inferior de la columna de destilación;
- 15 - enviar la fase orgánica ligera que sale de la cabeza de la columna de destilación, más rica en benceno y fenol y más pobre en sulfolano y agua, a la sección de destilación;
- enviar la fase acuosa pesada, más rica en agua y sulfolano y más pobre en benceno y fenol, a la sección de salificación de bifenoles para su recuperación;
- 20 - reciclar el sulfolano purificado que contiene benceno, recuperado en la sección de destilación, hacia el reactor de oxidación.

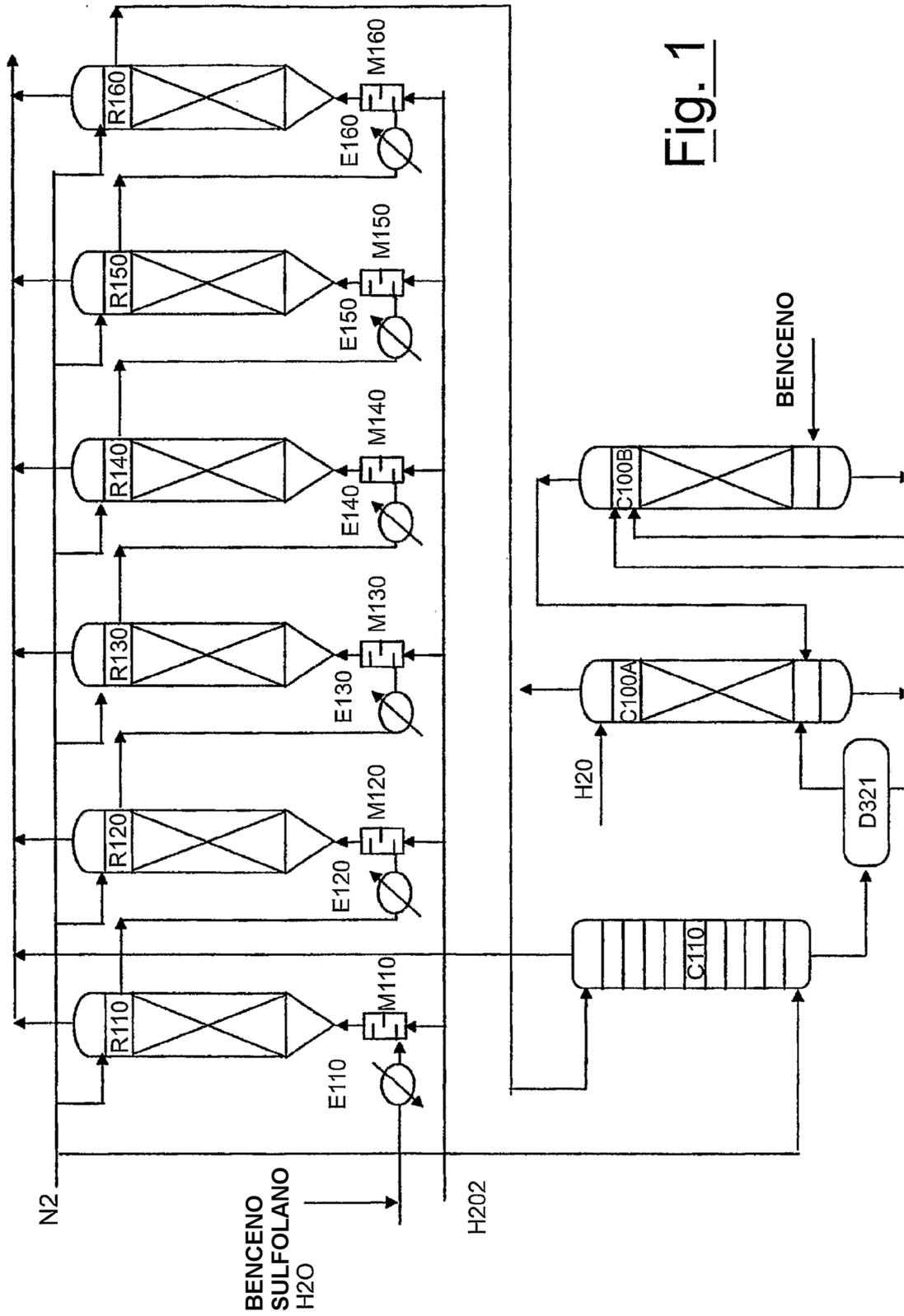


Fig. 1