

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 157**

51 Int. Cl.:
C07C 37/08 (2006.01)
C07C 37/72 (2006.01)
C07C 37/82 (2006.01)
C07C 37/68 (2006.01)
C07C 39/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07723911 .9**
96 Fecha de presentación: **03.04.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2010471**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.01.2009**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACIÓN DE HIDROXIACETONA DEL FENOL.**

30 Prioridad:
18.04.2006 EP 06007957

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.02.2012

73 Titular/es:
INEOS PHENOL GMBH & CO. KG
DECHENSTRASSE 3
45966 GLADBECK, DE

72 Inventor/es:
WEBER, Manfred;
WEBER, Markus y
SCHNURR, Otto

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 375 157 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la eliminación de hidroxiacetona del fenol

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir fenol, particularmente a un procedimiento en el que el producto obtenido a partir de la escisión catalizada por ácidos de hidroperóxido de cumeno se separa por destilación en al menos una fracción que contiene fenol y una fracción acuosa que comprende hidroxiacetona, por lo que dicha fracción acuosa se trata con un agente de oxidación en presencia de una base para obtener un medio acuoso básico reducido en hidroxiacetona.

10 Antecedentes de la invención

Se conoce bien el procedimiento para preparar fenol a partir de cumeno. En este procedimiento, en primer lugar el cumeno se oxida por el oxígeno del aire para dar hidroperóxido de cumeno. Esta etapa de procedimiento se denomina típicamente oxidación. En la segunda etapa de reacción, la denominada escisión, el hidroperóxido de cumeno se escinde para dar fenol y acetona usando un ácido mineral fuerte como catalizador, por ejemplo, ácido sulfúrico. Después, el producto de esta segunda etapa de reacción, el denominado producto de escisión, se fracciona por destilación.

15

20 Los requisitos de pureza para el fenol que se va a comercializar se están volviendo más y más rigurosos. Por consiguiente, con el fin de hacer funcionar una planta de producción de fenol de forma económica, el rendimiento global y la selectividad para dar el producto final deseado han de mejorarse, y las impurezas formadas durante cualquiera de las etapas de reacción que se han descrito anteriormente han de eliminarse lo más cuantitativamente posible con la menor pérdida posible del producto final deseado, especialmente fenol y acetona, con bajos costes de inversión y variables, especialmente costes de energía. Los subproductos predominantes formados en las etapas de oxidación son alcohol dimetilbencílico y acetofenona. La acetofenona deja el procedimiento con los componentes de alto punto de ebullición de la destilación. El alcohol dimetilbencílico se deshidrata en la etapa de escisión para dar alfa-metilestireno que forma parcialmente dímeros de alto punto de ebullición y cumilfenoles en la etapa de escisión por catalizador ácido. Los componentes de alto punto de ebullición se separan del fenol en la etapa de destilación. El alfa-metilestireno sin reaccionar se separa y se hidrogena para formar cumeno que se recicla en el procedimiento. Dependiendo de las demandas del mercado, también puede purificarse adicionalmente alfa-metilestireno y venderse como un producto de valor. Por lo tanto, un enfoque de la técnica anterior es cómo hacer funcionar la etapa de oxidación, así como la etapa de escisión para reducir la formación de estos componentes de alto puntos de ebullición, que pueden considerarse como pérdidas de cumeno directas. Por ejemplo, para la escisión, estos procedimientos se describen en los documentos US-A-4.358.618, US-A-5.254.751, WO98/27039 y US-6.555.719.

25

30 Pero además de estos componentes de alto punto de ebullición en la escisión se forman otros componentes, como por ejemplo hidroxiacetona, 2-metilbenzofurano y óxido de mesitilo. Estas denominadas microimpurezas no son fáciles de separar del fenol en la destilación. La hidroxiacetona es el componente más crítico ya que es casi imposible separarlo del fenol mediante una destilación simple. La hidroxiacetona también es típicamente la microimpureza con la mayor concentración en el producto obtenida de la etapa de escisión. La concentración de hidroxiacetona en el producto de escisión puede variar entre 200 y 3.000 ppm (partes por millón en peso).

35

40 Por lo tanto, hay grandes esfuerzos en la técnica anterior para eliminar y separar la hidroxiacetona del producto obtenido a partir de la etapa de escisión (véase, por ejemplo, los documentos US 6.066.767, US 6.630.608, US 6.576.798 y US 6.875.898). La desventaja de todos estos procedimientos es que deben procesarse flujos de alto volumen del producto de escisión. Además, en el documento US 6.875.898, el flujo de alto volumen del producto de escisión debe tratarse con un agente de oxidación, que puede causar enormes esfuerzos para hacer funcionar el proceso con seguridad.

45

50 Anterior a la destilación, el producto de escisión se neutraliza con una solución acuosa básica, tal como, fenato sódico o soda cáustica. El producto de escisión que está saturado con agua y después se trata por destilación. Un procedimiento bien conocido es separar la mayor parte de la hidroxiacetona con una fase acuosa que se separa en la primera columna de destilación mientras se toma fenol en bruto junto con los componentes de alto punto de ebullición en forma del producto inferior, como se describe en los documentos US 3.405.038 o en US 6.657.087.

55

60 De acuerdo con las enseñanzas del documento US 6.657.087, se desecha una porción de la fase acuosa obtenida después de la separación en fases del subproducto removible de la primera columna de destilación mientras que el resto se devuelve a la primera columna de destilación. Por consiguiente, la porción desechada de la fase acuosa ha de someterse a tratamiento de aguas residuales de acuerdo con la legislación de seguridad y de medio ambiente. Esto aumenta considerablemente los costes de realización del proceso. Además, la porción de agua desechada del sistema ha de volver a introducirse como agua potable que es adicionalmente un residuo de recursos. Por lo tanto, es objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para producir fenol que evita las desventajas de la técnica anterior que se han analizado anteriormente y permite una reducción eficaz de la hidroxiacetona de la corriente de fenol en bruto con bajos costes de inversión y variables.

65

La patente de Estados Unidos 4.283.568 describe un procedimiento para la recuperación de fenol de una mezcla de reacción resultado de la escisión por ácidos de hidroperóxido de cumeno. La neutralización de la mezcla de reacción ácida se realiza con fenato sódico, un producto obtenido a partir de la recuperación posterior del fenol y reciclado para el proceso de neutralización.

5

Resumen de la invención

Este objeto se ha alcanzado mediante un procedimiento para producir fenol que comprende:

- 10 a) oxidar cumeno para formar un producto de oxidación que contiene hidroperóxido de cumeno;
b) escindir dicho producto de oxidación usando un catalizador ácido para formar un producto de escisión que contiene fenol, acetona e impurezas;
c) neutralizar y lavar dicho producto de escisión con un medio acuoso básico para obtener un producto de escisión neutralizado;
- 15 d) separar dicho producto de escisión neutralizado mediante al menos una etapa de destilación en al menos una fracción que contiene fenol y una fracción acuosa que comprende hidroxiacetona;
e) tratar dicha fracción acuosa con un agente de oxidación en presencia de una base para obtener un medio acuoso básico reducido en hidroxiacetona;
f) reciclar al menos una porción de dicho medio acuoso básico para la etapa de neutralización y lavado c); y
20 g) recuperar fenol de dicha fracción que contiene fenol obtenida en la etapa d).

25

En comparación con la descripción del documento US 6.576.798, sólo una corriente acuosa de bajo volumen, que comprende hidroxiacetona obtenida a partir de la separación de destilación del producto de escisión, ha de tratarse con un agente de oxidación. Además, en comparación con los datos experimentales presentados en el documento US 6.576.798, la cantidad residual de hidroxiacetona en la corriente de fenol en bruto se reduce considerablemente cuando se usa el procedimiento de la presente invención. Además, en comparación con las enseñanzas del documento US 6.657.087, la corriente acuosa que no contiene hidroxiacetona obtenida a partir de la destilación de los productos de escisión que se han sometido a tratamiento de aguas residuales se desecha sin comprometer la calidad del fenol en bruto en función de la hidroxiacetona residual.

30

Descripción detallada de la presente invención

35

De acuerdo con la presente invención, la mayor parte de la hidroxiacetona presente del producto de escisión obtenido a partir de la escisión catalizada por ácidos de hidroxiperóxido de cumeno, preferiblemente más del 90 por ciento, se elimina con una fracción acuosa obtenida separando el producto de escisión neutralizado mediante al menos una etapa de destilación. La fase acuosa que comprende la hidroxiacetona eliminada del producto de escisión se trata con un agente de oxidación en presencia de una base. Por lo tanto, la hidroxiacetona se convierte en productos de oxidación neutralizados, por ejemplo, sales del material funcional de carboxilo correspondiente, dando como resultado un medio acuoso básico que tiene un contenido de hidroxiacetona reducido. Se usa al menos una porción de dicho medio acuoso básico para neutralizar el producto de escisión.

40

45

De acuerdo con una realización preferida, la fracción acuosa tratada con un agente de oxidación en presencia de una base se recicla completamente para la etapa de neutralización y lavado del producto de escisión. Por lo tanto, se evita cualquier corriente de agua residual adicional obtenida al separar el producto de escisión neutralizado por destilación.

50

De acuerdo con una realización preferida, en la etapa de neutralización y lavado c) la mezcla del producto de escisión y el medio acuoso es heterogénea, y después de la etapa de neutralización y lavado c) y anterior a la etapa de separación d), la mezcla heterogénea se separa en fases en una fase acuosa que contiene al menos una parte de los productos de oxidación neutralizados de hidroxiacetona y cualquier sal adicional de la neutralización del producto de escisión y un fase orgánica saturada con agua que se suministra a la etapa de separación d).

55

Por consiguiente, cualquier material salino que incluya los productos de oxidación neutralizados de hidroxiacetona se descarga del sistema en una corriente de agua residual individual después de la neutralización del producto de escisión.

60

De acuerdo con una realización preferida, se añade la base a la fracción acuosa obtenida a partir del tratamiento del producto de escisión neutralizado anterior al tratamiento de oxidación. Preferiblemente, la base se añade en una cantidad de forma que el pH se ajuste para que sea mayor de 8, preferiblemente que este entre 10 y 12. Puede usarse cualquier base soluble en agua de acuerdo la presente invención, pero se prefiere si la base se selecciona entre NaOH acuoso y soluciones de fenóxido acuoso. Se prefiere particularmente usar una solución acuosa de fenato sódico por lo que la concentración de fenato sódico de la solución de fenato sódico es preferiblemente del 5 al 50, más preferido del 30 al 45 y mucho más preferido del 40 al 45 por ciento en peso. Dichas soluciones de fenato sódico se obtienen generalmente como una corriente de proceso en una planta de fenol convencional como resultado de una o una pluralidad de etapas de tratamiento posteriores. El uso de una corriente de proceso obtenida

65

de cualquier manera en una planta de fenol tiene la ventaja de que ni el agua potable ni la cáustica fresca ha de introducirse en la etapa de proceso de la presente invención. Además, por lo tanto, la pérdida de fenol como fenato sódico en las etapas de tratamiento de una planta de fenol se recicla en el proceso para que la pérdida de material de valor se minimice.

5 El agente de oxidación que se va a usar de acuerdo con el procedimiento de la presente invención puede ser cualquier agente de oxidación adecuado que sea capaz de convertir hidroxiperóxido en productos de oxidación. Preferiblemente, el agente de oxidación selecciona entre peróxido de hidrógeno, oxígeno, aire o cualquier mezcla de oxígeno y nitrógeno, por lo que es más preferido el aire. El gas que contiene oxígeno, por ejemplo aire, puede disolverse en la fracción acuosa obtenida a partir de la etapa de separación d), como se ha explicado anteriormente, manteniendo el sistema a una presión lo suficientemente alta, o el gas que contiene oxígeno se dispersa en el líquido en un reactor de gas líquido. Ambas alternativas de reacción de una fase acuosa con un agente de oxidación gaseoso son bien conocidas en la técnica anterior.

10 15 La temperatura para tratar dicha fracción acuosa con un agente de oxidación puede variar entre 20 y 150 °C, preferiblemente entre 80 y 120 °C, y más preferiblemente entre 90 y 110 °C. Preferiblemente, la temperatura y el tiempo de residencia en la etapa de tratamiento se ajustan con el objeto de convertir al menos el 90 por ciento de la hidroxiacetona presente en la fase acuosa obtenida a partir de la etapa de separación en productos de oxidación neutralizados de hidroxiacetona.

20 La fase acuosa obtenida a partir de la etapa de separación d) de la presente invención puede contener cantidades residuales de acetona y fenol, pero sorprendentemente se descubrió que ninguno de estos componentes reacciona durante la oxidación de hidroxiacetona dando como resultado subproductos no deseados. Debido al reciclado de la fase acuosa en el procedimiento de fenol, se evita cualquier pérdida no deseada de productos de valor, tal como acetona y fenol, a pesar de la etapa de oxidación. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el contenido de acetona es menor del 0,1% en peso, preferiblemente en el intervalo de ppmp. Esto puede conseguirse por una eficacia de separación lo suficientemente alta en la etapa de separación d) o tratando la fase acuosa anterior a la oxidación en una separador de acetona. Con dicho contenido bajo en acetona no surgen problemas al poner en contacto la fase acuosa con cualquier tipo de agente de oxidación, debido a que ninguna fase gaseosa será explosiva. Ésta es una de las ventajas más importantes en comparación con los procedimientos descritos en el documento US 6.576.798 y en Vasileva, I.I y col. 2000, Neftepereab. Neftekhim. Moscú, Fed. Rus., 12: 34-38.

25 30 Otra ventaja importante de la presente invención es que en comparación con los procedimientos descritos en los documentos US 6.066.767, US 6.630.608, US 6.576.798 y US 6.875.898 sólo debe tratarse un flujo de volumen relativamente pequeño de una fase acuosa, por lo tanto, manteniendo pequeño el volumen de reactor necesariamente para la etapa de tratamiento e), dando como resultado bajos costes de inversión.

35 40 Típicamente, dependiendo del contenido de hidroxiacetona en el producto de escisión, el fenol en bruto obtenido a partir de la etapa de separación d) de la presente invención contiene entre 50 y 400 ppmp de hidroxiacetona. Además, se prefiere tratar la corriente de fenol en bruto obtenida a partir de la etapa de separación d) para reducir adicionalmente el contenido de hidroxiacetona y de otras impurezas.

45 50 Por lo tanto, de acuerdo con la realización preferida de la presente invención, una corriente de fenol en bruto que comprende metilbenzofurano e hidroxiacetona se trata en un procedimiento continuo pasando la corriente de fenol en bruto a través de al menos dos reactores conectados en serie, conteniendo los reactores una resina intercambio iónico ácida, por lo que la temperatura en los reactores sucesivos disminuye en la dirección del flujo de la corriente de fenol para que la temperatura en el primer reactor en dirección del flujo de la corriente de fenol esté entre 100 °C y 200 °C, y la temperatura en el último reactor en la dirección de flujo de la corriente de fenol esté entre 50 °C y 90 °C sin una etapa de separación térmica entre cualquiera de los dos reactores sucesivos.

55 60 Los presentes inventores han demostrado que usando una pluralidad de reactores que contienen la resina de intercambio iónico ácida en serie y ajustando de forma importante un perfil de temperatura a lo largo de la serie de reactores como se ha definido anteriormente, una corriente de fenol en bruto puede purificarse para dar un bajo contenido de hidroxiacetona, así como metilbenzofurano sin eliminar inicialmente la hidroxiacetona antes del contacto con la resina de intercambio iónico ácida y sin la etapa de destilación que consume energía entre dos reactores que comprenden la resina de intercambio iónico ácida. Además, sorprendentemente, aunque se han usado al menos dos reactores, la velocidad espacial horaria en peso global del procedimiento de acuerdo con esta realización preferida es considerablemente mayor que para el procedimiento de una sola etapa descrito en el documento US 2005/0137429, con el efecto de que el volumen total del reactor requerido de acuerdo con la presente invención es incluso inferior que el del procedimiento de una sola etapa, que se describe en el documento US 2005/0137429.

65 El procedimiento para tratar una corriente de fenol en bruto puede integrarse fácilmente en el procedimiento de la presente invención.

El fenol en bruto que puede purificarse de forma eficaz mediante la etapa de tratamiento de la realización preferida de la presente invención contiene como impurezas predominantemente hidroxiacetona, así como metilbenzofurano. La concentración de hidroxiacetona puede ser de hasta 1.000 ppmp y la concentración de metilbenzofurano puede ser de hasta 200 ppm. Una ventaja de la presente invención es que la hidroxiacetona, así como el metilbenzofurano puede eliminarse fácilmente incluso si la concentración de hidroxiacetona es de más de 260 ppmp. Por lo tanto, puede purificarse con éxito una corriente de fenol en bruto que comprende hasta 1.000 ppmp, preferiblemente más de 260 ppmp a 1.000 ppmp de hidroxiacetona, y hasta 200 ppmp, preferiblemente de 50 a 200 ppmp de metilbenzofurano.

Además de hidroxiacetona y metilbenzofurano pueden estar presentes impurezas adicionales:

Oxido de mesitilo hasta 1.000 ppmp
 2-Fenilpropionaldehído hasta 500 ppmp
 Metilisobutilcetona hasta 500 ppmp
 Acetofenona hasta 500 ppmp
 3-Metilciclohexanona hasta 500 ppmp
 alfa-metilestireno hasta 2.000 ppmp
 Fenilbutenos hasta 1.000 ppmp

Estos intervalos de concentración incluyen las concentraciones relevantes de estos componentes en fenol en bruto que se separa de acetona, cumeno y alfa-metilestireno, agua y componentes con alto punto de ebullición por destilación anterior a la purificación en una resina de intercambio iónico.

Al poner en contacto la corriente de fenol en bruto con la resina de intercambio iónico ácida, la hidroxiacetona y el metilbenzofurano reaccionan para dar componentes con alto punto de ebullición. El óxido de mesitilo reacciona con fenol para dar componentes con alto punto de ebullición y agua. En presencia de agua, que también se forma por la reacción entre hidroxiacetona y fenol, partes del óxido de mesitilo pueden descomponerse para dar acetona sobre la resina de intercambio iónico ácida. La acetona puede reaccionar adicionalmente con fenol para dar bisfenol A. Además de la hidroxiacetona y el óxido de mesitilo existen otros componentes carbonílicos que todavía pueden estar presentes en el fenol en pequeñas cantidades, como fenilpropionaldehído, metilisobutilcetona, acetofenona y 3-metilciclohexanona. Además, el fenol puede tener trazas finales de hidrocarburos insaturados, como alfa-metilestireno y fenilbutenos que son componentes no deseados en el fenol purificado. Al igual que los componentes que contienen carbonilo, los hidrocarburos insaturados forman componentes con alto punto de ebullición con fenol cuando entran en contacto con resinas de intercambio iónico ácidas. Se descubrió que, incluso si estas otras impurezas están presentes en el fenol impuro, la conversión de la hidroxiacetona y el metilbenzofurano no se ve afectada de forma adversa. Además, la conversión de estos componentes de impurezas adicionales para dar componentes de alto punto de ebullición se completa siempre cuando la conversión de hidroxiacetona y metilbezofurano se complete. Por consiguiente, el procedimiento de la presente invención permite la conversión de todas las impurezas no deseadas en el fenol en bruto en componentes de alto punto de ebullición que pueden eliminarse fácilmente del fenol purificado en una etapa de destilación final después de haberse puesto en contacto el fenol en bruto con la resina de intercambio iónico ácida de acuerdo con el procedimiento de la presente invención.

Después del contacto del fenol en bruto con la resina de intercambio iónico ácida, puede obtenerse una concentración final de hidroxiacetona de menos de 1 ppmp y concentraciones de metilbezofurano de menos de 20 ppmp, preferiblemente menos de 10 ppmp. Como se ha mencionado anteriormente, todas las demás impurezas se convierten cuantitativamente en componentes de alto punto de ebullición. Por lo tanto, el procedimiento de acuerdo con la presente invención es adecuado para preparar fenol de alta pureza. El número de reactores que contienen la resina de intercambio iónico ácida conectados en serie y, por lo tanto, el número de diferentes niveles de temperatura de acuerdo con la presente invención no se limita particularmente, pero teniendo en cuenta las consideraciones económicas en función de los costes de inversión y costes variables, se prefiere un número de dos a cuatro reactores conectados en serie, por lo que son más preferidos dos reactores conectados en serie. Por lo tanto, de acuerdo con esta realización más preferida, el procedimiento se realiza en dos niveles de temperaturas distintos.

Además, los presentes inventores han descubierto que la desactivación de la resina de intercambio iónico disponible en el mercado está relacionada en gran medida con el grado de utilización. El grado de utilización se define como la cantidad total de fenol tratado que se pone en contacto con la resina de intercambio iónico durante un periodo de tiempo determinado. Para un reactor de flujo de lecho corto continuo ésta es la cantidad total de fenol tratado por área en sección transversal del reactor.

Después de un alto grado de utilización, la actividad del catalizador es sólo algo del porcentaje del catalizador fresco. Sorprendentemente, la temperatura, que es necesaria para compensar la desactivación a una velocidad espacial horaria en peso (VEHP), aumenta proporcional al grado de utilización. A partir de consideraciones prácticas, la temperatura máxima es 200 °C para evitar cualquier degradación térmica de las resinas de intercambio iónico disponibles en el mercado.

Por otra parte, se descubrió que para una corriente de fenol que comprende metilbenzofurano, así como cantidades considerables de hidroxiacetona, por ejemplo hasta 200 ppmp, de metilbenzofurano y hasta 1.000 ppmp de hidroxiacetona es necesaria a una temperatura en al menos el último reactor por debajo de 90 °C para obtener una cantidad residual de metilbenzofurano por debajo de 20 ppmp, preferiblemente por debajo de 70 °C para obtener una cantidad residual de metilbenzofurano por debajo de 10 ppmp. A partir de consideraciones prácticas, la temperatura no debe estar por debajo de 50 °C para evitar un volumen del reactor demasiado alto incluso con un catalizador fresco.

Una ventaja de tener una pluralidad de niveles de temperatura distintos para el contacto del fenol en bruto con la resina de intercambio iónico ácida es que la resina de intercambio ácida usada o parcialmente usada puede estar en contacto a temperaturas relativamente altas que por ejemplo, favorecen la conversión de hidroxiacetona, pero no la conversión de metilbenzofurano, con el resultado de que incluso con un catalizador usado o parcialmente usado debido a las altas temperaturas puede mantenerse una alta actividad del catalizador ya gastado. Por otra parte, en el nivel de bajas temperaturas puede emplearse un catalizador fresco o solo parcialmente usado a bajas temperaturas que favorece la conversión del metilbenzofurano y ya que el catalizador todavía está relativamente fresco, puede obtenerse una actividad de catalizador alta incluso a bajas temperaturas. Por consiguiente, puede obtenerse un balance óptimo de selectividad del contacto con la resina de intercambio iónico mientras que al mismo tiempo asegurar una utilidad óptima del catalizador dando como resultado una velocidad espacial horaria en peso, reduciendo de esta manera el volumen de catalizador necesario para el tratamiento de una corriente de fenol específica.

Este efecto sinérgico de optimización de la selectividad del catalizador con respecto a la hidroxiacetona y el metilbenzofurano y la actividad del catalizador dependiendo del grado de desactivación del catalizador usando el perfil de temperatura reivindicado ni se conocía ni se podía obtener a partir de la técnica anterior.

Una ventaja adicional de la realización preferida de la presente invención es que si se conectan varios reactores en serie, y incluyendo al menos un reactor de repuesto, en un proceso continuo, el catalizador gastado puede eliminarse fácilmente de la línea de proceso. El reactor con el catalizador más gastado que está en el nivel de temperatura más alto y, por lo tanto, en el extremo corriente arriba, puede desconectarse de la línea, y el reactor con el catalizador fresco entrará en la línea en el nivel de temperatura inferior, y por lo tanto en el extremo corriente abajo de la línea. En el reactor que está desconectado de la línea, el catalizador gastado se sustituirá por un catalizador fresco o regenerado en una etapa de proceso separada para retener la actividad inicial del catalizador fresco. Después, este reactor reactivado puede introducirse en la línea en el nivel de temperatura inferior tan pronto como el reactor en el nivel de temperatura mayor, en el que el catalizador se ha desactivado a un nivel no deseado, se elimine de la línea. Esto permite un proceso continuo en el que la eficacia de la purificación es constante aproximadamente en el tiempo dando como resultado un producto de una especificación casi constante que es extremadamente importante para un producto de alto volumen como fenol.

Se prefiere usar reactores del mismo tamaño. Por lo tanto, en cada posición de la línea, la VEHP para una corriente de fenol determinada es la misma y no cambia, mientras que cambian las posiciones de los reactores en la línea. Las temperaturas necesarias en los reactores con resinas de intercambio iónico de diferentes actividades pueden determinarse fácilmente.

Además, puede usarse una pluralidad de reactores conectados en paralelo para cada nivel de temperatura. Por lo tanto, es muy fácil adaptar el proceso de tratamiento a una capacidad de procesamiento cambiante. De nuevo, se prefiere usar reactores del mismo tamaño y el mismo número de reactores en cada nivel de temperatura.

Adicionalmente, es posible usar una integración de calor de la corriente de fenol que pasa a través de los reactores para minimizar el consumo de energía. Por ejemplo, la corriente de fenol puede pasar a través de un intercambiador de calor entre un primer reactor y un segundo reactor sucesivo usando un afluente de fenol más frío a partir de un reactor situado corriente abajo del primer reactor como refrigerante en el intercambiador de calor. Esta realización permite enfriar la corriente de fenol entre dos reactores sucesivos mientras que al mismo tiempo la corriente de fenol que deja el último reactor en el nivel de temperatura más bajo, cuando se usa como un refrigerante en el intercambiador de calor, se calienta para que el consumo de energía en la etapa de destilación posterior para eliminar los componentes de alto punto de ebullición se reduzcan.

Además, pueden usarse intercambiadores de calor adicionales entre dos reactores sucesivos que emplean refrigerantes convencionales como agua de refrigeración para ajustar la temperatura de la corriente de fenol al nivel deseado.

De acuerdo con una realización de la presente invención, se usan recipientes alargados como reactores, por lo que los recipientes se disponen preferiblemente en una orientación vertical, por lo que el fenol fluye desde la parte superior hasta la parte inferior del reactor. Pero también es posible usar un flujo corriente arriba en recipientes verticales o usar recipientes horizontales.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, los reactores contienen la resina de intercambio iónica ácida en un lecho fijo. Preferiblemente, la velocidad superficial del líquido en el lecho fijo de la resina de intercambio iónico es de 0,5 a 5 mm/s, preferiblemente de 1,0 a 3,0 mm/s, y más preferiblemente de 1,5 a 2 mm/s.

5 Puede usarse cualquier resina de intercambio iónica ácida como catalizador de acuerdo con la presente invención. Como se usa en este documento, la expresión "resina de intercambio iónico ácida" se refiere a una resina de intercambio catiónico en la forma de hidrógeno en la que los iones de hidrógeno están unidos a los subproductos activos que pueden eliminarse por disociación en solución o por reemplazo con otros iones positivos. Los subproductos activos de las resinas tienen diferentes resistencias atractivas para diferentes iones y esta atracción selectiva sirve como medio para el intercambio iónico. Los ejemplos no limitantes de resinas de intercambio iónico ácidas adecuadas incluyen la serie de copolímeros de estireno reticulados con divinilbenceno sulfonado, tal como, por ejemplo Amberlyst 16, disponible en el mercado de Rohm & Haas, K2431, disponible en el mercado en Lanxess, CT-151, disponible en el mercado en Purolyte.

15 Pueden obtenerse en el mercado otras resinas adecuadas a partir de productores tales como Lanxess, Rohm y Haas Chemical Company y Dow Chemical Company.

De acuerdo con la realización preferida de la presente invención, la temperatura en el primer reactor en la dirección del flujo de la corriente de fenol es al menos 100 °C y la temperatura del último reactor en la dirección del flujo de la corriente de fenol es menos de 90 °C, preferiblemente menos de 70 °C.

La temperatura en el primer reactor en la dirección del flujo de la corriente de fenol es 200 °C como máximo, preferiblemente 150 °C como máximo, y más preferiblemente 120 °C como máximo. La temperatura en el último reactor en la dirección del flujo de la corriente de fenol es al menos 50 °C.

25 A continuación, la presente invención se ilustrará adicionalmente con referencia a una realización y ejemplos específicos.

De acuerdo con la realización mostrada en la figura 1, el producto de escisión obtenido a partir de la escisión catalizada por ácidos de hidroxiperoxido de cumeno se suministra a través de la línea 1 a un colector sedimentador 4. Anterior a la entrada del producto de escisión en el colector sedimentador el producto de escisión se mezcla con una fase acuosa que contiene las sales de los productos de oxidación de hidroxiacetona y el exceso de base, preferiblemente fenato sódico, que se suministra al sistema a través de la línea 2. Si es necesario, puede añadirse ácido sulfúrico a través de la línea 3 para ajustar el pH típicamente a un intervalo entre 4 a 8. La mezcla resultante es heterogénea y se separa en el colector sedimentador 4 en una fase acuosa 5 que contiene sales de los productos de oxidación de hidroxiacetona, así como sulfato sódico, formiato sódico y sales de otros ácidos orgánicos, en una fase orgánica saturada con agua. La fase acuosa, que comprende además de las sales que se han mencionado anteriormente, pequeñas cantidades de hidroxiacetona, se extrae para su tratamiento adicional a través de la línea 5. La fase orgánica saturada con agua se suministra a la columna de destilación 7 a través de la línea 6. En la columna de destilación 7 la fase orgánica se separa en una fracción de fenol en bruto eliminada de la parte inferior de la columna de destilación 7 a través de la línea 9, una fracción de acetona en bruto eliminada del cabezal de la columna 7 a través de la línea 8, y una fracción que comprende agua, cumeno y alfa-metilestireno y la mayor parte de la hidroxiacetona eliminada de la columna de destilación en un subproducto removible. Dicha fase acuosa se suministra a través de la línea 10 a un colector sedimentador 11, por lo que la fracción se separa en una fase acuosa que comprende hidroxiacetona y una fase orgánica que comprende cumeno y alfa-metilestireno. La fase orgánica se suministra a través de la línea 12 hasta etapas de tratamiento posteriores. La fase acuosa comprende, además de hidroxiacetona, pequeñas cantidades de acetona, preferiblemente menos del 0,1% en peso, algo de fenol, así como algunos ácidos orgánicos como ácido fólico o ácido acético y se mezcla con una base introducida a través de la línea 14 para aumentar el pH para que esté por encima de 8, preferiblemente entre 10 y 12. De acuerdo con una realización preferida, se usa una solución acuosa de fenato sódico en los intervalos de concentración que se han analizado anteriormente. Preferiblemente, la proporción de mezcla de fase acuosa obtenida a partir de la columna de destilación 7 y la solución acuosa de fenato sódico está en el intervalo de 1:0,05 a 1:1, preferiblemente entre 1:0,1 a 1:0,3. De esta manera se obtiene una mezcla homogénea de la fase acuosa y la solución de fenato sódico que se suministra al reactor 15. Se introduce un agente de oxidación, preferiblemente aire, en el reactor a través de la línea 16 y la temperatura y el tiempo de residencia en el reactor se ajustan para convertir al menos el 90 por ciento de la hidroxiacetona en los productos de oxidación neutralizados correspondientes. El contenido de hidroxiacetona en la fase acuosa obtenida a partir de la etapa de destilación está típicamente entre el 0,5 y el 2% en peso. Después, se usa el fluente del reactor 15 que contiene las sales de los productos de oxidación de hidroxiacetona, fenato sódico en exceso y cantidades residuales de hidroxiacetona, el exceso de fenato sódico y cantidades residuales de hidroxiacetona, como se ha analizado anteriormente, para neutralizar el producto de escisión.

Como alternativa al procedimiento que se ha descrito con referencia a la figura 1, también es posible hacer funcionar la primera columna sin ningún subproducto removible para conseguir un producto de tope que comprende acetona, cumeno, alfa-metilestireno, agua y la mayor parte de la hidroxiacetona. Después, este producto de tope puede

separarse en una columna de acetona pura posterior, como se muestra en el documento US 5.510.543, para obtener un producto inferior que comprende cumeno, agua e hidroxiacetona. Después, este producto inferior puede separarse en un colector sedimentador y tratarse, como se ha analizado anteriormente con referencia a la figura 1.

5 Ejemplos

Ejemplo comparativo:

10 Un producto de escisión contiene el 42% en peso de fenol, el 26% en peso de acetona, el 25% en peso de cumeno, el 3,1% en peso de alfa-metilestireno, 200 ppmp disueltas de ácido sulfúrico y 1500 ppmp de hidroxiacetona además de otros componentes orgánicos. Todas las concentraciones se refieren a la cantidad total de componentes orgánicos (libres de agua). Además, está presente el 1% en peso de agua disuelta. Debe añadirse el 10% en peso de más agua fresca, con respecto a la cantidad total del producto de escisión al producto de escisión para saturar el producto de escisión con agua y para formar una fase acuosa que contenga sales. Las sales son las procedentes de la neutralización añadiendo una cantidad suficiente de sulfato sódico para ajustar el pH en la fase acuosa alrededor a aproximadamente 6. En la primera columna de destilación se recoge agua como una descarga lateral que contiene el 90% de la hidroxiacetona dando como resultado una concentración de aproximadamente el 1,23% en peso de hidroxiacetona en el agua. El fenol en bruto como el producto inferior contiene 340 ppmp de hidroxiacetona. El agua se extrae del proceso y se envía a tratamiento adicional, entre otros a tratamiento biológico.

20 Ejemplo:

El producto de escisión del ejemplo comparativo se mezcla con agua del reactor de oxidación de hidroxiacetona. El agua contiene el 0,1% en peso de hidroxiacetona residual y fenato sódico. La concentración resultante de hidroxiacetona en el producto de escisión es de aproximadamente 1590 ppmp. Se añade algo de ácido sulfúrico para ajustar el pH a aproximadamente 6. En la primera columna de destilación se recoge agua como una descarga lateral que contiene el 90% de la hidroxiacetona dando como resultado una concentración de aproximadamente el 1,30% en peso de hidroxiacetona en el agua. El fenol en bruto como el producto inferior contiene 360 ppmp de hidroxiacetona. El agua se mezcla con una solución acuosa del 40% en peso de fenato sódico en una proporción en peso de 1:0,1 y entra en contacto con oxígeno puro a 95 °C. La velocidad de conversión de la hidroxiacetona es del 92%, dando como resultado de esta manera una concentración residual de hidroxiacetona del 0,1% en peso. El agua se recicla completamente para dar la neutralización del producto de escisión.

35 A partir de la comparación del ejemplo comparativo y el ejemplo de la presente invención es evidente que se evita una corriente de aguas residuales adicional sin comprometer la calidad de la corriente de fenol en bruto en función de la concentración de hidroxiacetona.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir fenol que comprende:
- 5 a) oxidar cumeno para formar un producto de oxidación que contiene hidroperóxido de cumeno;
 - b) escindir dicho producto de oxidación usando un catalizador ácido para formar un producto de escisión que contiene fenol, acetona e impurezas;
 - c) neutralizar y lavar dicho producto de escisión con un medio acuoso básico para obtener un producto de escisión neutralizado;
 - 10 d) separar dicho producto de escisión neutralizado mediante al menos una etapa de destilación en al menos una fracción que contiene fenol y una fracción acuosa que comprende hidroxiacetona;
 - e) tratar dicha fracción acuosa con un agente de oxidación en presencia de una base para obtener un medio acuoso básico reducido en hidroxiacetona;
 - f) reciclar al menos una porción de dicho medio acuoso básico para la etapa de neutralización y lavado c); y
 - 15 g) recuperar fenol de dicha fracción que contiene fenol obtenida en la etapa d).
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que en la etapa e) dicha base se añade a la fracción acuosa anterior al tratamiento de oxidación.
- 20 3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la base se añade en una cantidad de forma que se ajuste el pH para que sea mayor de 8, preferiblemente que esté entre 10 y 12.
4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa e) dicha base es una solución acuosa de fenato sódico.
- 25 5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que la concentración de fenato sódico en la solución de fenato sódico es del 5 al 50, preferiblemente del 30 al 45, más preferido del 40 al 45 por ciento en peso.
- 30 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que en la etapa de tratamiento e) la hidroxiacetona se convierte en productos de oxidación neutralizados, preferiblemente al menos el 90% de la hidroxiacetona se convierte en productos de oxidación neutralizados, ajustando la temperatura y el tiempo de residencia.
7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de acetona de dicha fracción acuosa es menos del 0,1 por ciento en peso.
- 35 8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura en la etapa de tratamiento e) es 20-150 °C, preferiblemente de 80 a 120 °C, más preferido de 90 a 110 °C.
- 40 9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa de neutralización y lavado c) la mezcla del producto de escisión y el medio acuoso es heterogéneo y después de la etapa de neutralización y lavado c) y anterior a la etapa de separación d) la mezcla heterogénea se separa en fases en una fase acuosa que contiene al menos una parte de los productos de oxidación neutralizados de hidroxiacetona y una fase orgánica de agua que se administra a la etapa de separación d).
- 45 10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha fracción acuosa obtenida en la etapa de separación d) comprende más del 90% de la hidroxiacetona presente en el producto de escisión neutralizado administrado a la etapa de separación d).
- 50 11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fenol en bruto obtenido a partir de la etapa de separación d) comprende metilbenzofurano e hidroxiacetona y se trata pasando la corriente de fenol en bruto a través de al menos dos reactores conectados en serie, conteniendo los reactores una resina de intercambio iónico ácida, por lo que la temperatura en los reactores sucesivos disminuye en la dirección del flujo de la corriente de fenol para que la temperatura en el primer reactor en la dirección del flujo de la corriente de fenol esté entre 100 °C y 200 °C, y la temperatura en el último reactor en la dirección del flujo de la corriente de fenol esté entre 50 °C y 90 °C sin una etapa de separación térmica entre cualquiera de los dos reactores sucesivos.
- 55 12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que se emplean de 2 a 4 reactores conectados en serie.
- 60 13. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12, en el que la temperatura en el primer reactor en la dirección del flujo de la corriente de fenol está entre 100 °C y 150 °C, preferiblemente entre 100 °C y 120 °C, y la temperatura en el último reactor en la dirección del flujo de la corriente de fenol está entre 50 °C y 70 °C.
- 65 14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 11-13, en el que los reactores contienen la resina de intercambio iónico ácida en una disposición de lecho fijo.

15. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 11-14, en el que la corriente de fenol se pasa a través de un intercambiador de calor entre un primer reactor y un segundo reactor sucesivo usando un efluente de fenol más frío de un reactor situado corriente abajo del primer reactor como refrigerante en el intercambiador de calor.

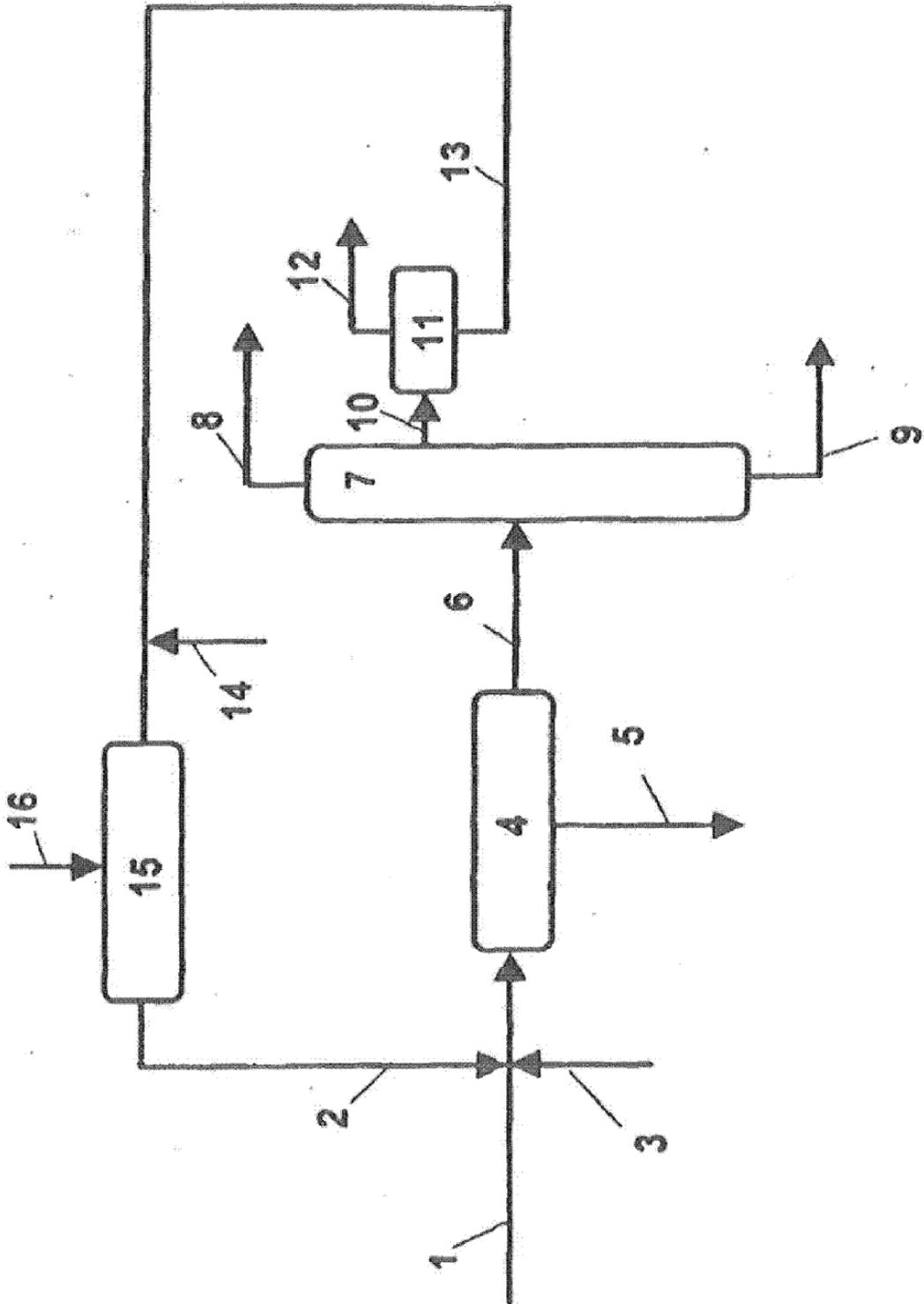


FIGURA 1