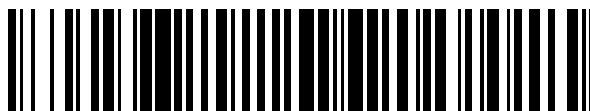


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 772**

51 Int. Cl.:

C07C 39/12 (2006.01)

C07C 37/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2000** **E 00991585 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2013** **EP 1242349**

54 Título: **Bis(4-hidroxiaril)alcanos**

30 Prioridad:

20.12.1999 DE 19961566

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

24.04.2013

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)
51368 LEVERKUSEN, DE**

72 Inventor/es:

**NEUMANN, RAINER;
LANZE, ROLF;
HEYDENREICH, FRIEDER;
BÖDIGER, MICHAEL y
PREIN, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 401 772 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

Bis(4-hidroxiaril)alcanos

5 La presente solicitud se refiere a un procedimiento para la producción de bis(4-hidroxiaril)alcanos de alta pureza a partir de aductos de bis(4-hidroxiaril)alcanos y compuestos hidroxílicos aromáticos que se obtienen por reacción catalizada por ácidos de los compuestos hidroxílicos aromáticos con cetonas.

10 Los bisfenoles como productos de condensación de fenoles y compuestos carbonílicos son sustancias de partida o productos intermedios para la producción de una multiplicidad de productos comerciales. Es de especial importancia industrial el producto de condensación de la reacción entre fenol y acetona, el 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano (BPA). El BPA sirve como sustancia de partida para la producción de tipos distintos de materiales polímeros como por ejemplo poliariatos, polieterimidias, polisulfonas y resinas de fenol-formaldehído modificadas. Los campos de aplicación preferidos se encuentran en la producción de resinas epoxi y policarbonatos.

15 Son conocidos métodos de producción técnicamente relevantes para el BPA y se basan en la reacción catalizada con ácido de fenol con acetona, ajustándose en la reacción una relación de fenol-acetona preferida mayor de 5:1. Como catalizadores ácidos pueden utilizarse ácidos de Brönsted o de Lewis tanto homogéneos como heterogéneos, así por ejemplo ácidos minerales fuertes como ácido clorhídrico o sulfúrico. Preferentemente se utilizan resinas de poliestireno sulfonadas reticuladas en forma de gel o macroporosas (intercambiador iónico ácido).

20 En la reacción de fenol con acetona en presencia de catalizadores ácidos se forma una mezcla de productos que además de fenol que no ha reaccionado y dado el caso acetona contiene más que nada BPA y agua. Además, aparecen en pequeñas cantidades subproductos típicos de la reacción de condensación, así por ejemplo 2-(4-hidroxifenil)-2-(2-hidroxifenil)propano (o,p-BPA), indanos sustituidos, hidroxifenil-indanoles, hidroxifenil-cromanos, xantenos sustituidos y compuestos de mayor condensación con tres o más anillos de fenilo en el esqueleto molecular.

25 Los subproductos indicados como también agua, fenol y acetona perjudican la idoneidad del BPA para la producción de polímeros y deben separarse por procedimientos adecuados. En especial para la producción de policarbonato se plantean elevadas exigencias de pureza a la materia prima BPA.

30 Un método de procesamiento y purificación de BPA se realiza separando el BPA de la mezcla de reacción en forma de un aducto con fenol cristalino aproximadamente equimolar por enfriamiento de la mezcla de reacción con cristalización del aducto de BPA/fenol como cristalización en suspensión. Los cristales del aducto de BPA/fenol se separan a continuación de la fase líquida mediante un aparato adecuado para la separación sólido-líquido como filtros rotativos o centrifugas y se conducen a la posterior purificación.

Los cristales de aducto así obtenidos presentan típicamente una pureza de > 99% de BPA referida a los componentes secundarios con una proporción de fenol de aprox. 40%. Mediante lavado con soluciones adecuadas, que típicamente contienen uno o varios componentes del grupo de acetona, agua, fenol, BPA y componentes secundarios, los cristales de aducto pueden liberarse de las impurezas adheridas en su superficie.

35 El flujo líquido (aguas madre) que se forma en la separación sólido-líquido contiene fenol, BPA, agua formada en la reacción, acetona que no ha reaccionado y está enriquecido en los componentes secundarios que se forman típicamente en la producción de BPA. Esta corriente de aguas madre se vuelve a conducir a la unidad de reacción. Para mantener la actividad catalítica del intercambiador iónico ácido, en primer lugar se elimina por destilación el agua formada, eliminándose también de las aguas madre la acetona dado el caso todavía presente. La corriente de reacción deshidratada así obtenida se completa con fenol y acetona y se reconduce a la unidad de reacción. Como alternativa también pueden eliminarse total o parcialmente el agua y la acetona del aducto de BPA-fenol antes de la realización de la cristalización en suspensión. En los pasos de destilación indicados también puede separarse por destilación una cantidad parcial del fenol presente en la solución de reacción.

45 En un funcionamiento con recirculación semejante se presenta el problema de que los subproductos de la producción del BPA se enriquecen en la corriente de recirculación y conducen a la desactivación del sistema catalizador. Para evitar un enriquecimiento excesivo de componentes secundarios en la corriente de recirculación se excluye una cantidad parcial de la corriente recirculante, dado el caso tras recuperación parcial o total de fenol por destilación, de la cadena del proceso como la llamada resina de BPA.

50 Además ha mostrado ser ventajoso conducir una parte o la cantidad total de la corriente de recirculación tras la separación sólido-líquido y antes o después de la separación del agua y la acetona residual a través de una unidad de transposición rellena de intercambiador iónico ácido. Esta unidad se hace funcionar en general a temperaturas superiores a las de la unidad de reacción. En esta unidad de transposición en las condiciones reinantes se

isomerizan algunos de los componentes secundarios de la producción de BPA presentes en la corriente de recirculación a BPA, de modo que el rendimiento total de BPA puede incrementarse.

5 Los cristales de aducto de BPA-fenol obtenidos a continuación de la cristalización en suspensión anteriormente descrita de la solución de reacción y de la separación sólido-líquido se conducen seguidamente a pasos de purificación en los que se consigue la separación del fenol y dado el caso la reducción de la concentración de componentes secundarios.

10 Así, los cristales de aducto se recrystalizan en fenol, disolventes orgánicos, agua o mezclas de los disolventes indicados conforme a una cristalización en suspensión. A este respecto mediante la elección de disolventes adecuados también puede separarse total o parcialmente el fenol presente en los cristales de aducto. El fenol que dado el caso queda después de la recrystalización en el BPA se separa a continuación totalmente por métodos destilativos, desorptivos o extractivos adecuados.

Como alternativa, el fenol también puede eliminarse por procedimientos de fusión de los cristales de aducto. Sin embargo en este procedimiento el BPA está sujeto a cargas térmicas lo que conduce a disociaciones no deseadas del BPA.

15 El documento EP 343349 describe un procedimiento para la producción de bisfenol A en el que se separa el fenol del aducto BPA/fenol en dos pasos. En primer lugar se elimina la mayor parte del fenol por destilación, extracción, arrastre con vapor de agua, etc. En un segundo paso se realiza un arrastre con vapor de agua.

20 El objetivo ha sido por consiguiente un procedimiento optimizado para la separación de aductos de bis(4-hidroxiaril)alcanos y compuestos hidroxílicos aromáticos con el que se forman los bis(4-hidroxiaril)alcanos (aductos de bis(4-hidroxiaril)alcanos/arilhidroxi) con alta pureza.

Se ha encontrado ahora que el objetivo puede conseguirse mediante una disposición y modo de procedimiento especial.

25 Es por consiguiente objeto de la invención el uso de un desorbedor con nitrógeno y unidad de destilación preconectada para la separación de bis(4-hidroxiaril)alcanos y compuestos hidroxílicos aromáticos de aductos de bis(4-hidroxiaril)alcanos/arilhidroxi fundidos bajo condiciones moderadas para el producto.

En una forma de realización preferida en el desorbedor (1) se separa 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano de aductos de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano/fenol.

30 En el desorbedor (1) se lleva a cabo una desorción. A este respecto se separa el fenol y el producto acabado de BPA se obtiene como producto de fondo. El desorbedor (1) está constituido preferentemente por intercambiadores de calor de haces de tubos. Estos intercambiadores de calor de haces de tubos preferentemente por intercambiadores de calor de haces de tubos. Estos intercambiadores de calor de haces de tubos están dispuestos en especial verticalmente y equipados en su parte inferior con una serie de toberas a través de las cuales se introduce un gas caliente inerte, en especial nitrógeno. El gas preferentemente se recircula. La calefacción (6) del intercambiador de calor se realiza mediante tubos y a través de la envoltura exterior. Los espacios intermedios entre los tubos del intercambiador de calor están por el lado del producto llenos de bolas de cerámica (esteatita). El espacio para el producto del desorbedor está lleno en su mayor parte de líquido.

El fenol eliminado por destilación llega con el gas a condensadores (2) y allí se conduce al recipiente colector de fenol (3).

40 El gas que sale de los condensadores (2) y separadores (3) se depura preferentemente en una torre de lavado (4) y dado el caso filtros (5) y se bombea de retorno por medio de compresores al desorbedor.

Para mantener un bajo contenido de oxígeno en la corriente de recirculación se alimenta preferentemente gas fresco en continuo.

45 Es también objeto de la invención un procedimiento para la separación de bis(4-hidroxiaril)alcanos de aductos de bis(4-hidroxiaril)alcanos con compuestos hidroxílicos aromáticos, que se caracteriza porque los aductos de bis(4-hidroxiaril)alcano/arilhidroxi que se forman en el proceso, cristalizados, filtrados y purificados se funden bajo condiciones moderadas para el producto y se separan por desorción con nitrógeno y destilación preconectada de los compuestos hidroxílicos aromáticos.

La separación se lleva a cabo preferentemente de modo que el valor de los compuestos hidroxílicos aromáticos se encuentre por debajo de 50 ppm.

En una forma de realización preferida se separa 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano de aductos de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano/fenol.

5 La separación se lleva a cabo por desorción con dado el caso destilación preconectada. Preferentemente se alimenta al desorbedor una masa fundida de cristales mixtos con una proporción de fenol de 40 a 5%, preferentemente de 20 a 10%, con especial preferencia de 15 a 10%.

La temperatura de la masa fundida en el desorbedor se encuentra en general en 160°C a 210°C, preferentemente 170°C a 200°C, con muy especial preferencia en 180°C a 195°C. La temperatura se ajusta preferentemente mediante la masa fundida afluente y una calefacción externa. La de las superficies de calefacción de la calefacción externa se encuentra preferentemente en 165°C a 230°C, en especial 185°C a 200°C.

10 La cantidad de gas introducida en el desorbedor asciende preferentemente a 100 a 300 m³, en especial a 150 - 250 m³ por m³ de la mezcla de aducto de BPA/fenol.

El gas se ajusta preferentemente antes de la entrada en el desorbedor por precalentamiento a temperaturas de más de 160°C a 230°C, en especial a temperaturas de 185°C a 200°C.

15 Como gas se introduce nitrógeno, preferentemente gas exento de oxígeno. El gas, después de la desorción por enfriamiento y separación del fenol, preferentemente se recircula. Para ello preferentemente el gas se lava y se depura por filtración. Preferentemente de la corriente de recirculación se extrae aprox. 1 - 5%.

El gas en la corriente de recirculación debe tener preferentemente un contenido de oxígeno inferior a 10 ppm, preferentemente 3 ppm, con especial preferencia 1 ppm.

20 Preferentemente la corriente de gas de recirculación se libera de sólidos abrasivos metálicos y cerámicos en cartuchos filtrantes sinterizados.

El enfriamiento del gas (incluido dado el caso la introducción por toberas de fenol) se lleva a cabo de modo que en la corriente de gas enfriada no se deposite producto que dado el caso se covaporice sobre la superficie fría del condensador y los aparatos, conducciones y dispositivos técnicos de medición instalados aguas abajo.

El flujo de masa fundida al y desde el desorbedor preferentemente se filtra.

25 El nivel en el desorbedor se ajusta preferentemente 10 - 15 cm por encima de la alimentación y del relleno.

El gas preferentemente se conduce por medio de tuberías de distribución y de toberas abiertas por abajo a través de un desorbedor relleno con cuerpos de relleno en contracorriente a la masa fundida que fluye de arriba abajo.

El número de toberas en las tuberías de distribución asciende por m² de area de la sección transversal preferentemente a 800 a 1500.

30 En la cabeza del desorbedor se ajusta preferentemente una sobrepresión de 15 a 25 hPa.

El tiempo de permanencia de la masa fundida de producto en el desorbedor asciende preferentemente a menos de 30 min.

35 Otro objeto de la invención es un dispositivo para la separación de bis(4-hidroxiaril)alcanos y compuestos hidroxílicos aromáticos de aductos de bis(4-hidroxiaril)alcanos/arilhidroxi caracterizado por un desorbedor que contiene intercambiadores de calor de haces de tubos, estando los espacios intermedios entre los tubos de los intercambiadores de calor por el lado del producto llenos de bolas de cerámica (esteatita) y el espacio para el producto está lleno en su mayor parte de líquido y estando dispuestos los intercambiadores de calor verticalmente y equipados en su parte inferior con una serie de toberas a través de las cuales puede introducirse un gas caliente inerte, en especial nitrógeno, con una derivación para el fenol separado por destilación con el gas hasta un condensador y un recipiente colector de fenol conectado al mismo así como a una torre de lavado conectada al recipiente colector de fenol y dado el caso filtros para la depuración del gas que sale de los condensadores y separadores y a una conducción de retorno del gas al desorbedor.

En la Fig. 1 significan:

- 45 (1) Desorbedor
 (2) Refrigerante
 (3) Salida de fenol
 (4) Torre de lavado de gas
 (5) Filtro

- (6) Calefacción
- (7) Unidad de introducción de cristales mixtos
- (8) Unidad de retirada de producto
- (9) Calentador
- 5 (10) Extracción de gas
- (11) Introducción de agua de lavado
- (12) Salida de agua de lavado

Los ejemplos siguientes sirven para aclarar la invención. La invención no está limitada a los ejemplos. Si no se indica otra cosa los datos de porcentajes representan porcentajes en peso.

10 **Ejemplo**

Ejemplo 1

Los cristales de aducto de BPA/fenol que se forman en la reacción catalizada con ácido de fenol y acetona con subsecuente cristalización en suspensión se separan de la fase líquida y purifican mediante un filtro rotativo y para la separación del BPA del fenol se llevan a una unidad de separación. Para ello se bombea una masa fundida de los cristales mixtos con una proporción de fenol del 15% a un desorbedor (1). La temperatura de la masa fundida en el desorbedor se ajusta mediante aporte de masa fundida y calefacción a 190°C, ascendiendo la temperatura de las superficies de calefacción a 200°C.

Para la desorción se utiliza nitrógeno (N₂), ascendiendo la cantidad de nitrógeno a 200 m³/m³ de mezcla de BPA/fenol y se ajusta la temperatura del N₂ antes de la entrada en el desorbedor por calentamiento previo a 195°C. El nitrógeno, tras desorción por enfriamiento y separación del fenol, se recircula, se lava y se depura de BPA o BPA-sublimado de fenol por filtración. En relación a la corriente de recirculación se extrae una cantidad del 3% del N₂.

El nitrógeno se conduce a este respecto por medio de tuberías de distribución y de toberas abiertas por abajo a través de un desorbedor relleno con cuerpos de relleno en contracorriente a la masa fundida que fluye de arriba abajo, siendo el número de toberas por m² de área de la sección transversal de aproximadamente 1100. En la cabeza del desorbedor se ajusta una sobrepresión de aproximadamente 20 hPa y el nivel en el desorbedor se ajusta 15 cm por encima de la alimentación y del relleno.

Para la consecución de una elevada calidad del BPA debe prestarse atención a que el contenido de oxígeno en el nitrógeno de recirculación se encuentre por debajo de 1 ppm y el nitrógeno de recirculación se libera de sólidos abrasivos metálicos y cerámicos en cartuchos filtrantes sinterizados y el flujo de masa fundida al y desde el desorbedor se filtra. Además de esto el tiempo de permanencia de la masa fundida de producto en la unidad de desorbedor debe ascender a < 30 min.

De este modo se obtiene un BPA de alta pureza (> 99,5%) y bajo contenido de fenol (< 50 ppm).

REIVINDICACIONES

1. Uso de un desorbedor (1) con nitrógeno y unidad de destilación preconectada para la separación de bis(4-hidroxiaril)alcanos y compuestos hidroxílicos aromáticos de aductos de bis(4-hidroxiaril)alcanos/arilhidroxi fundidos bajo condiciones moderadas para el producto.
- 5 2. Procedimiento para la separación de bis(4-hidroxiaril)alcanos de aductos de bis(4-hidroxiaril)alcanos con compuestos hidroxílicos aromáticos, caracterizado porque los aductos de bis(4-hidroxiaril)alcano/arilhidroxi que se forman en el proceso, cristalizados, filtrados y purificados se funden bajo condiciones moderadas para el producto y se separan por desorción con nitrógeno y destilación preconectada de los compuestos hidroxílicos aromáticos.
- 10 3. Procedimiento conforme a la reivindicación 2, caracterizado porque se separa 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano de aductos de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano/fenol.
4. Procedimiento conforme a la reivindicación 2, caracterizado porque la cantidad de gas introducida en el desorbedor asciende a 100 a 300 m³ por m³ de la mezcla de aducto de BPA/fenol y la temperatura del gas a de más de 160°C a 230°C.
- 15 5. Procedimiento conforme a la reivindicación 2, caracterizado porque el gas, después de la desorción por enfriamiento y separación del fenol, se recircula y de la corriente de recirculación se extrae aprox. un 1 - 5% del gas.
- 20 6. Dispositivo para la separación de bis(4-hidroxiaril)alcanos y compuestos hidroxílicos aromáticos de aductos de bis(4-hidroxiaril)alcanos/arilhidroxi caracterizado por un desorbedor (1) que contiene intercambiadores de calor de haces de tubos, estando los espacios intermedios entre los tubos de los intercambiadores de calor por el lado del producto llenos de bolas de cerámica (esteatita) y el espacio para el producto está lleno en su mayor parte de líquido y estando dispuestos los intercambiadores de calor verticalmente y equipados en su parte inferior con una serie de toberas a través de las cuales puede introducirse un gas caliente inerte, en especial nitrógeno, con una derivación para el fenol separado por destilación con el gas hasta un condensador (2) y un recipiente colector de fenol (3) conectado al mismo así como a una torre de lavado (4) conectada al recipiente colector de fenol y dado el caso filtros (5) para la depuración del gas que sale de los condensadores (2) y separadores (3) y a una conducción de retorno del gas al desorbedor.
- 25

Fig. 1

