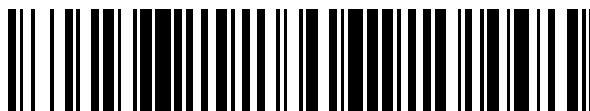


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 440 468**

51 Int. Cl.:

C07C 37/86 (2006.01)

C07C 37/74 (2006.01)

C07C 39/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2005 E 05712667 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2013 EP 1727779**

54 Título: **Procedimiento para la eliminación de acetol a partir de fenol**

30 Prioridad:

24.03.2004 US 556236 P

09.08.2004 US 915723

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

29.01.2014

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Colombia Road, P.O. Box 2245
Morristown NJ 07962-2245, US

72 Inventor/es:

WIJESEKERA, TILAK P.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 440 468 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 acetol a partir de fenol

Campo del invento

- 5 El presente invento se refiere al campo de la producción de fenol de alta pureza. Más particularmente, el presente invento se refiere a la eliminación de acetol a partir de fenol para obtener la deseada alta pureza.

Antecedentes del invento

10 El procedimiento corrientemente practicado para la producción de fenol implica la oxidación de cumeno para dar hidroperóxido de cumeno, seguida por la descomposición de éste, catalizada en condiciones ácidas, para dar fenol y acetona. El aislamiento del fenol a partir del producto de reacción implica la neutralización del catalizador de carácter ácido, seguida por una serie de etapas de destilación y separación. Los componentes de más bajo punto de ebullición, tales como acetona, cumeno sin reaccionar así como α -metil-estireno (AMS), se recuperan en primer lugar, a partir del producto crudo, por destilación. El material remanente se introduce en una columna para la recuperación del fenol, en la que el fenol es separado por destilación con respecto de las impurezas de punto de ebullición más alto. Dependiendo de los procesos de destilación que se usen para recuperar acetona, cumeno y AMS, el fenol destilado puede contener unas cantidades secundarias de impurezas tales como óxido de mesitilo (MO), acetol (hidroxi-acetona) y otros compuestos carbonílicos alifáticos, compuestos olefínicos, acetofenona, cumil-fenoles así como 2- y 3-metil-benzofurano (MBF), además de unas cantidades residuales de acetona, cumeno y AMS. Tales impurezas son indeseables en un fenol usado en ciertas aplicaciones tales como la producción de bisfenol-A.

25 El MBF es un contaminante particularmente indeseable de un fenol que se usa para ciertas aplicaciones, tal como en la producción de bisfenol-A, que es un precursor para resinas de policarbonatos. Debido a la similar volatilidad, el MBF no puede ser separado del fenol por destilación fraccionada. Los documentos de patentes de los EE.UU. 5.064.507 y 4.857.151 describen un procedimiento de destilación en la presencia de agua (también denominado de eliminación de materiales volátiles por arrastre con vapor de agua) para reducir la cantidad de MBF en el fenol. Sin embargo, debido a los altos costos de la energía y a la necesidad de usar grandes columnas de destilación, este proceso es costoso en términos de inversión de capital y costos de funcionamiento. La patente de los EE.UU. 5.414.154 describe el uso de una resina intercambiadora de iones de carácter ácido fuerte para reducir el nivel de MBF por conversión del mismo en compuestos de punto de ebullición más alto. La patente de los EE.UU. 5.414.154 también mostró que la eficacia de la eliminación de MBF mediante un tratamiento con una resina aumenta con un incremento de la temperatura.

35 Aunque las resinas intercambiadoras de iones de carácter ácido fuerte eliminan también compuestos carbonílicos desde el fenol al entrar en contacto, el acetol reacciona con el fenol para producir más cantidad de MBF. La patente de los EE.UU. 5.414.154 enseña la necesidad de eliminar acetol a partir de fenol (p.ej. por tratamiento con una amina) antes de entrar en contacto con la resina para eliminar el MBF.

Aunque es eficaz, un tratamiento con aminas implica el uso de un reaccionante costoso, que se debe de purgar subsiguientemente a partir de la corriente de fenol.

40 Ambas patentes de los EE.UU. 3.810.946 y 6.489.519 describen el tratamiento de una corriente de fenol que contiene acetol con un ácido o con una resina de carácter ácido para eliminar el acetol. La patente británica 0 865 677 describe un procedimiento para eliminar acetol a partir de una corriente de fenol, en el que la corriente de fenol es calentada en la presencia o ausencia de un catalizador. Sin embargo, en todas estas patentes, el acetol es eliminado haciéndolo reaccionar con fenol para formar MBF, que subsiguientemente es purgado a partir de la corriente de fenol.

45 La patente europea 0 004 168 y la patente de los EE.UU. 4.857.151 describen unos procedimientos de destilación para eliminar acetol a partir de unas corrientes de fenol. Sin embargo estos procedimientos implican el uso de unos aparatos de destilación con intensa dedicación de capital.

50 Una publicación especial de la Royal Society of Chemistry (1996), 182 (Ion Exchange Developments and Applications [Desarrollos y aplicaciones en el intercambio de iones], páginas 524-529), enseña la eliminación de acetol a partir de fenol por tratamiento con una resina Dowex M 15 a 50-92 °C. Esta cita de referencia no describe el uso de una etapa de destilación con el fin de separar el fenol desde compuestos de punto de ebullición más alto y en particular no se describe ninguna destilación por evaporación súbita con el fin de evitar la formación de metilbenzofurano (MBF) durante dicha etapa de destilación.

Subsiste una necesidad de un procedimiento eficiente de bajo costo para la eliminación de acetol a partir de una corriente de fenol, que no afecte desfavorablemente a los rendimientos de fenol por formación de una importante cantidad de MBF adicional.

Sumario del invento

5 El presente invento proporciona unas metodologías eficientes de bajo costo para la eliminación de acetol a partir de una corriente de fenol.

10 En una forma de realización del presente invento, un procedimiento para la eliminación eficiente, con bajo costo, de acetol a partir de fenol comprende poner en contacto una corriente de fenol que contiene acetol con una resina de carácter ácido a una temperatura de aproximadamente 85 °C o menos para convertir el acetol en compuestos de punto de ebullición más alto, distintos del metilbenzofurano. Luego la corriente de fenol es destilada para separar el fenol con respecto de los compuestos de punto de ebullición más alto.

15 En esta forma de realización del presente invento el acetol es eliminado de una manera efectiva sin hacer reaccionar una porción grande del acetol con fenol, y por lo tanto el presente invento da como resultado una formación reducida de MBF y unos rendimientos mejorados de fenol.

20 En un procedimiento alternativo, que no es parte del presente invento, un procedimiento para la eliminación eficiente, de bajo costo, de acetol a partir de fenol comprende añadir un hidróxido de metal alcalino a la corriente de fenol para obtener una concentración del hidróxido de metal alcalino de 600 ppm (partes por millón) en peso o menos, basada en el fenol. Luego, la corriente de fenol es calentada a una temperatura mayor que aproximadamente 175 °C para convertir el acetol en compuestos de punto de ebullición más alto, distintos del metilbenzofurano. La corriente de fenol es luego destilada para separar el fenol con respecto de los compuestos de punto de ebullición más alto.

Breve descripción de los dibujos

25 La Figura 1 Ilustra la eliminación de acetol a partir de una corriente de fenol por reacción con una resina de carácter ácido a 83 °C.

La Figura 2 Ilustra la eliminación de acetol a partir de una corriente de fenol por reacción con una resina de carácter ácido a 85 °C y en la ausencia de la formación de cantidades significativas de MBF al permanecer a 85 °C.

30 La Figura 3 Ilustra la formación de MBF que se produce cuando una corriente de fenol, tratada con una resina de carácter ácido a 85 °C, se pone en contacto directamente con una resina de carácter ácido a 133 °C.

35 La Figura 4 Ilustra la eliminación eficiente de MBF a partir de una corriente de fenol por reacción con una resina de carácter ácido a 134 °C, después de que los materiales de alto punto de ebullición, formados a partir de acetol, hayan sido eliminados por un tratamiento a baja temperatura con una resina de carácter básico.

Descripción del invento

40 Se ha descubierto que se puede eliminar acetol de una manera eficiente a partir del fenol con un bajo costo, al mismo tiempo que se reduce al mínimo la formación de metilbenzofurano (MBF). El tratamiento para eliminar acetol implica un tratamiento de un fenol destilado que contiene acetol a una temperatura elevada. Por este tratamiento, el acetol presente en el fenol crudo es convertido primariamente en productos de alto punto de ebullición, distintos de MBF. Estos productos de alto punto de ebullición pueden luego ser separados a partir del fenol a través de una destilación.

45 La eliminación de acetol es clave para la subsiguiente eliminación eficiente de MBF a partir del fenol crudo. Como es conocido, a las altas temperaturas y en las condiciones ácidas que se usan para convertir el MBF en productos separables con respecto del fenol, el acetol reacciona con fenol para producir más cantidad en MBF. Esta reacción tiene el efecto doble de reducir la recuperación de fenol y hacer menos eficiente la eliminación de MBF a partir del producto.

50 En una forma de realización del invento, una corriente destilada de fenol, que contiene acetol, se pone en contacto con una resina de carácter ácido a una temperatura de aproximadamente 85 °C o menos para convertir el acetol en compuestos de punto de ebullición más alto, distintos del MBF. A continuación del tratamiento con una resina de

carácter ácido, el fenol es separado por destilación con respecto de los compuestos de punto de ebullición más alto. El período de tiempo y la temperatura del tratamiento variarán basándose en la cantidad de acetol que se haya de eliminar a partir del fenol crudo. Los períodos de tiempo de tratamiento pueden variar entre 5 minutos y 1 hora. En un tratamiento ilustrativo, se eliminaron 700 ppm de acetol a partir de una corriente de fenol crudo, poniéndola en contacto con una resina de carácter ácido a una temperatura de aproximadamente 85 °C durante alrededor de 15 minutos. Solamente se convirtió en MBF un 12 % del acetol en este ejemplo.

Se prefiere que la resina de carácter ácido esté en la forma de un lecho fijo, sobre el que se hace pasar la corriente de fenol. La corriente de fenol es hecha pasar de manera preferible sobre el lecho de resina en un régimen de desde 1 hasta 12 volúmenes de lecho por hora.

La **Figura 1** muestra la rápida reducción de la cantidad de acetol en una muestra de fenol desde aproximadamente 225 ppm en peso hasta cerca de 0 ppm al realizar el tratamiento con Amberlyst 36 a 83 °C. Obsérvese que la formación de MBF es mínima. Si la totalidad del acetol hubiera de convertirse en MBF, se podría esperar una concentración total de aproximadamente 400 ppm en peso de MBF. En vez de ello, la concentración combinada de 2-MBF y 3-MBF es solamente de alrededor de 25 ppm en peso. La **Figura 2** de nuevo muestra el tratamiento de una corriente de fenol crudo, que contiene aproximadamente 225 ppm en peso de acetol, a 85 °C con Amberlyst 36. De nuevo, la reducción en el contenido de acetol hasta cerca de 0 ppm es extremadamente rápida, con una mínima formación de MBF. Como se puede ver además en la **Figura 2**, el prolongado período de tiempo de mantenimiento a 85 °C no da como resultado un aumento en el contenido de MBF. Esto indica que los productos pesados, producidos a partir del acetol por el tratamiento con la resina de carácter ácido, son estables a esa temperatura.

La destilación que sigue al tratamiento con una resina de carácter ácido es una destilación por evaporación súbita realizada a una presión reducida para evitar la formación de MBF, que resultaría de la descomposición de especies químicas de alto peso molecular, formadas durante el tratamiento en condiciones ácidas. El uso de una destilación por evaporación súbita bajo vacío tiene la ventaja añadida de eliminar un costoso aparato de destilación que se usa para separar fenol y acetol en los procedimientos de la técnica anterior. Se reconocerá, sin embargo, que se pueden usar diversos procedimientos de destilación en conjunción con el invento, siempre y cuando que se tenga cuidado de evitar una descomposición de las especies químicas de alto peso molecular que se forman durante el tratamiento en condiciones ácidas.

Refiriéndose a la **Figura 3**, se ilustra la necesidad de evitar la descomposición de los productos pesados formados durante el tratamiento con una resina de carácter ácido. La **Figura 3** muestra el efecto de un tratamiento con una resina a una alta temperatura sobre una corriente de fenol, que ha sido tratada con una resina de carácter ácido a 85 °C para convertir el acetol en compuestos de punto de ebullición más alto, sin tener que eliminar en primer lugar los productos de punto de ebullición más alto. Como puede observarse, la temperatura elevada dio como resultado la formación de una cantidad adicional de MBF. Esto indica que los compuestos de punto de ebullición más alto, formados en el tratamiento con una resina de carácter ácido a baja temperatura, se descomponen de retorno en acetol a una alta temperatura en la presencia de la resina de carácter ácido, y luego reaccionan con fenol para formar MBF. No solamente esto da como resultado una pérdida de fenol, sino que, como puede observarse, el período de tiempo necesario para reducir el contenido de MBF hasta cerca de 0 ppm en peso es prolongado de una manera significativa, hasta aproximadamente 130 minutos.

La **Figura 4** ilustra un ejemplo en el que los compuestos de punto de ebullición más alto, que se han formado por tratamiento con una resina de carácter ácido, se eliminan mediante una destilación por evaporación súbita del fenol antes del tratamiento con una resina de carácter ácido a una temperatura elevada para eliminar el MBF. Como puede observarse en la **Figura 4**, no se experimenta ningún aumento en el contenido de MBF. Más aún, el contenido de MBF es reducido hasta cerca de 0 ppm en aproximadamente 10 minutos, en oposición a los 130 minutos.

En un procedimiento alternativo que no es parte del invento, una corriente destilada de fenol que contiene acetol es tratada con una pequeña cantidad de una solución de un hidróxido de un metal alcalino a una temperatura elevada para convertir el acetol en unos compuestos que hierven a una temperatura más alta que el MBF. De nuevo, el fenol es separado con respecto de los compuestos de punto de ebullición más alto a través de una destilación. Las temperaturas usadas para el tratamiento con un hidróxido de un metal alcalino serán de desde por lo menos 175 hasta 225 °C. La solución del hidróxido de un metal alcalino es añadida preferiblemente en forma de una solución concentrada, p.ej. al 50 por ciento en peso. El período de tiempo y la temperatura del tratamiento, que se requieren para la eliminación de acetol en esta forma de realización, variarán basándose en la cantidad de acetol que se haya de eliminar y en la cantidad de la solución del hidróxido de un metal alcalino que se use. En un tratamiento ilustrativo, 1.800 ppm de acetol se redujeron hasta una cantidad de menos que 10 ppm por el tratamiento con 130 ppm de una solución del hidróxido de un metal alcalino a 200 °C durante 4,5 horas. En este ejemplo, solamente un 3 por ciento del acetol se convirtió en MBF. Debería puntualizarse que el uso de una solución del hidróxido de un metal alcalino a temperaturas elevadas requiere un bajo contenido de agua en la corriente de fenol que se está tratando. Se conocen en la especialidad diversos procedimientos para reducir el contenido de agua

de unas corrientes orgánicas, y el de fenol en particular. Otros ejemplos en los que se reduce la cantidad de acetol desde 1.800 ppm y 1.045 ppm se muestran en la **Tabla 1** siguiente.

TABLA 1

Eliminación de acetol por tratamiento térmico con una solución de un hidróxido de un metal alcalino añadido			
Desde 1.800 ppm de acetol hasta 10 ppm	Concentración del hidróxido de un metal alcalino al 50 %		
Temperatura	260 ppm	525 ppm	1.100 ppm
175 °C	> 7 h		
190 °C	5 h	5 h	
198 °C	4,5 h	3,5 h	2,3 h*
Desde 1.045 ppm de acetol hasta 10 ppm	Concentración del hidróxido de un metal alcalino al 50 %		
Temperatura	260 ppm		
198 °C	2 h		

* 2,75 h en una concentración de agua de 1,5 %.

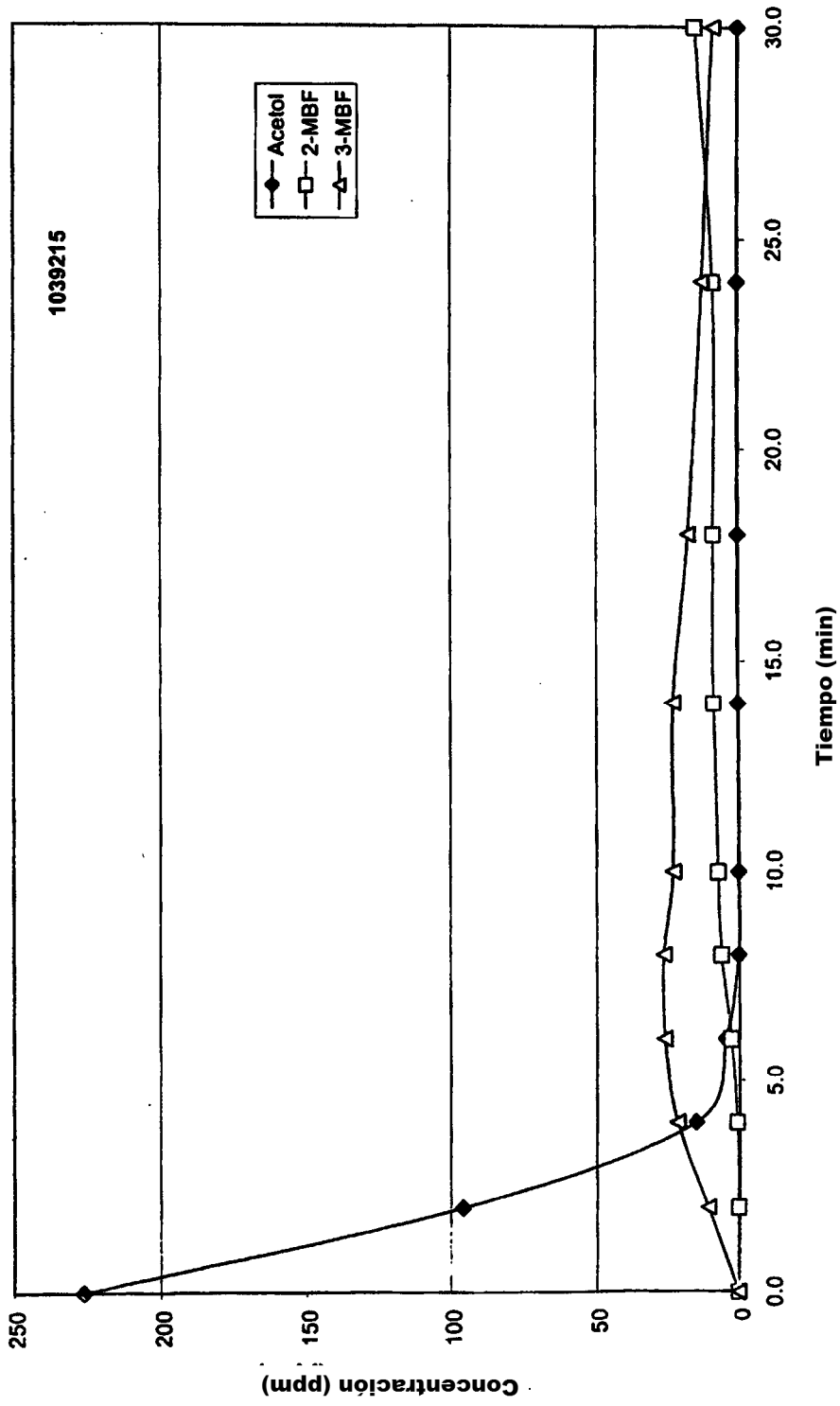
- 5 A continuación del tratamiento para eliminar acetol, el fenol es destilado a partir de los compuestos de punto de ebullición más alto, y se puede hacer pasar a un tratamiento con una resina de carácter ácido a una temperatura elevada para eliminar el MBF, tal como se describe en las patentes de los EE.UU. 5.414.154 y 6.388.144 B1.

10 El presente procedimiento para eliminar acetol a partir de fenol tiene la ventaja de ser mas barato que los procedimientos de la técnica anterior, que implicaban el uso de unos aparatos de destilación, tales como unas columnas super disociadoras (en inglés splitter) y de unos procedimientos de la técnica anterior que usaban unas costosas aminas. Además, el presente procedimiento tiene la ventaja de producir menos cantidad de MBF que otros procedimientos de la técnica anterior, que utilizaban altas concentraciones de una solución de un hidróxido de un metal alcalino, o que recurrían a múltiples tratamientos a altas temperaturas con unas resinas de carácter ácido.

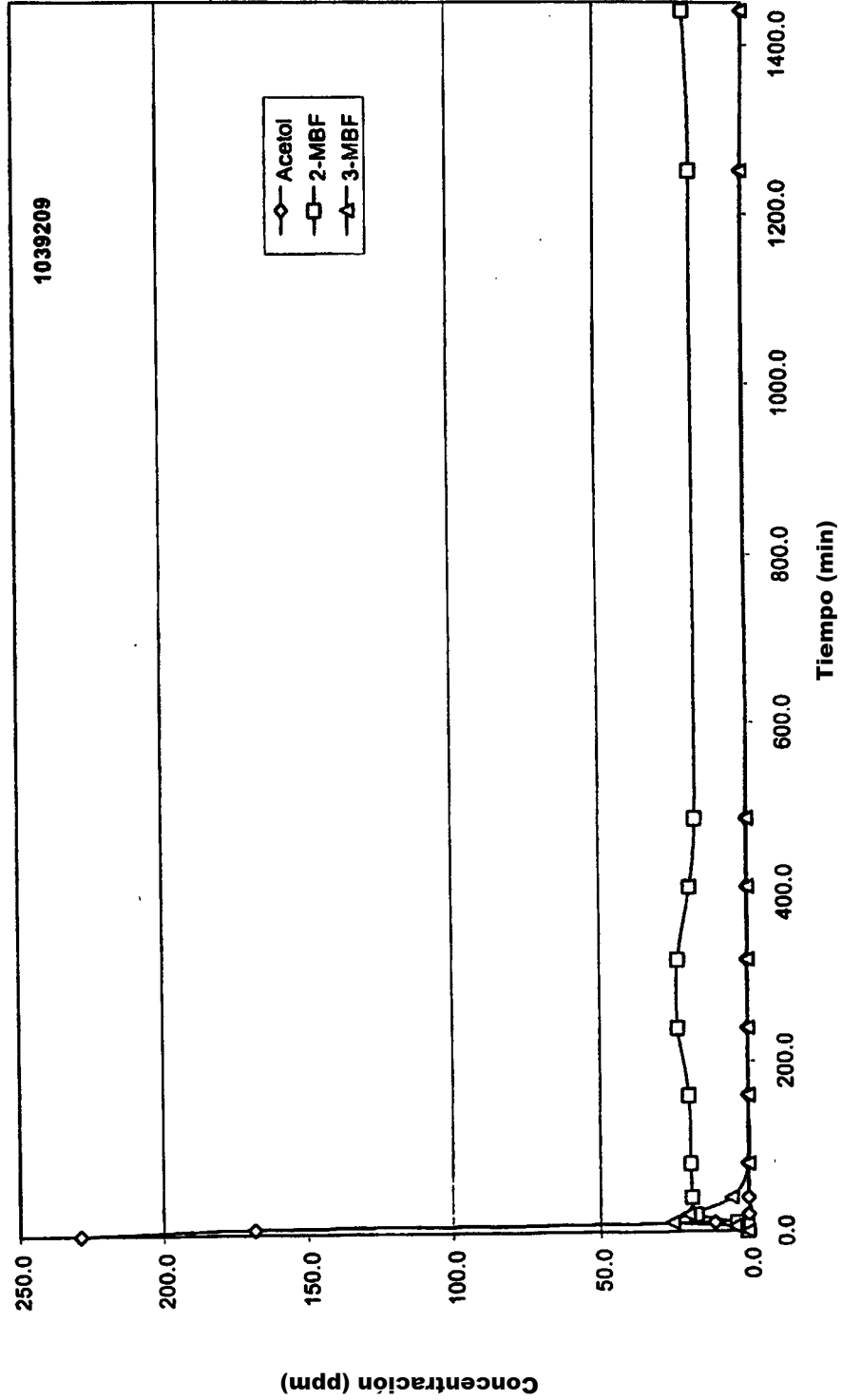
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para eliminar acetol a partir de una corriente de fenol, comprendiendo dicho procedimiento:
poner en contacto una corriente de fenol que contiene acetol con una resina de carácter ácido a una temperatura de 85 °C o menos, para convertir el acetol en compuestos de punto de ebullición más alto, distintos del metilbenzofurano, y
5 destilar dicha corriente de fenol para separar el fenol con respecto de dichos compuestos de punto de ebullición más alto, en donde dicha destilación es una destilación por evaporación súbita.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha resina de carácter ácido está en un lecho fijo.
- 10 3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que dicha corriente de fenol se pone en contacto con dicha resina de carácter ácido en un régimen de 1 a 12 volúmenes de lecho por hora.

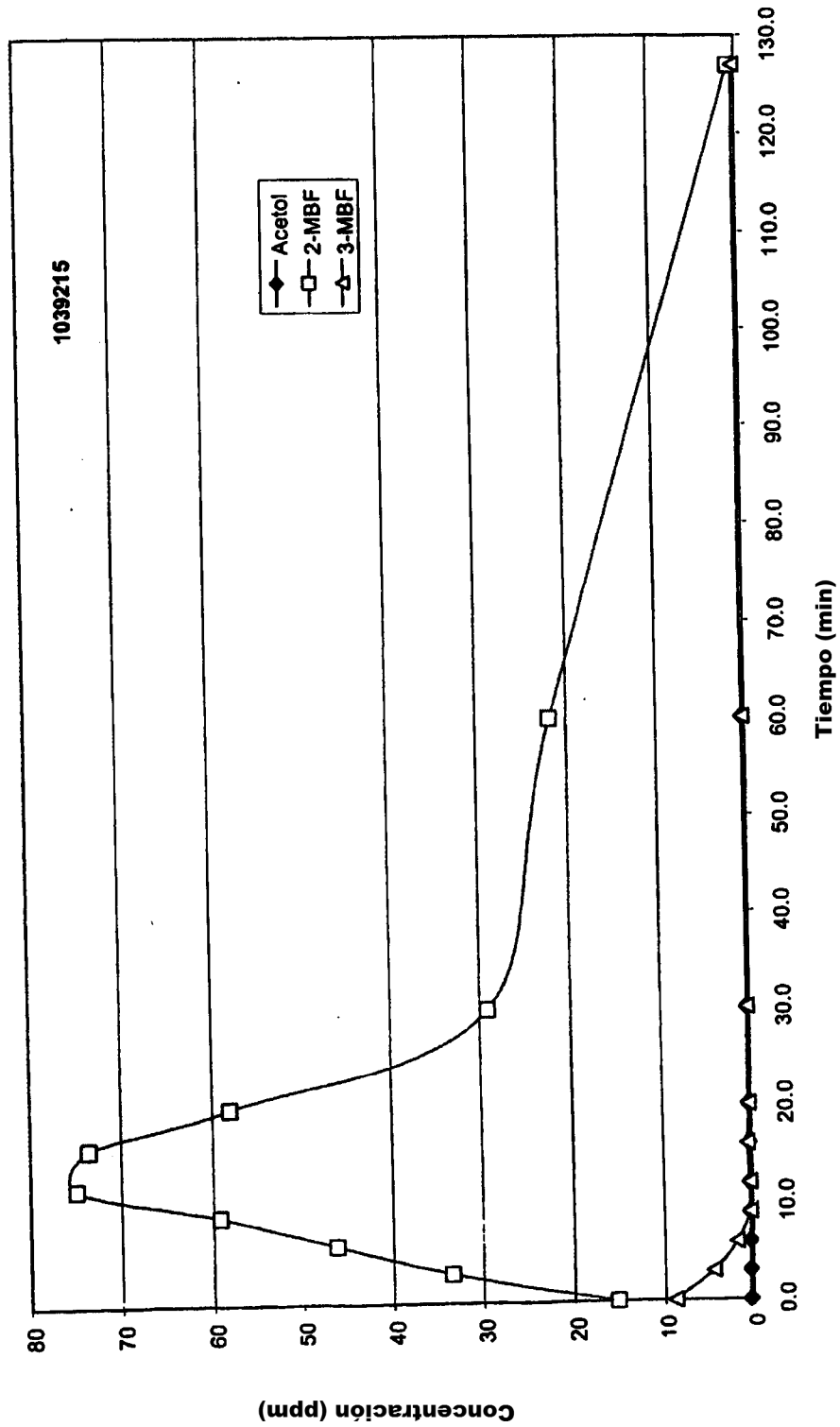
Reacción de acetol con A36 a 83°C



Reacción de acetol con A36 a 85°C



Reacción de productos de acetol con A36 a 133°C



Reacción de productos de acetol con A36 a 134°C

