

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 585**

51 Int. Cl.:

C07C 37/68 (2006.01)

C07C 37/80 (2006.01)

C07C 39/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2008** **E 08863920 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2015** **EP 2240428**

54 Título: **Tratamiento de fenol**

30 Prioridad:

20.12.2007 EP 07150229

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

14.09.2015

73 Titular/es:

BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)
P.O. BOX 330
06101 PORVOO, FI

72 Inventor/es:

PUROLA, VELI-MATTI

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 545 585 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

Tratamiento de fenol

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la eliminación de subproductos a partir de una mezcla fenólica.

10

Descripción de la técnica relacionada

El fenol con frecuencia se fabrica mediante un procedimiento con cumeno, en el que el cumeno se oxida a hidroperóxido de cumeno (HPC) y la mezcla del producto de oxidación resultante se concentra y se somete a una reacción de escisión. Posteriormente, la mezcla del producto de escisión se lleva a una sección de destilación, en la que los principales productos de la reacción de escisión, es decir, el fenol y la acetona, en primer lugar se separan y a continuación se purifican mediante una serie de etapas de destilación u otras etapas de purificación. El fenol en bruto resultante de la separación del fenol y la acetona contiene varios subp roductos, que son difíciles o casi imposibles de eliminar con la destilación convencional. Estos subproductos son, por ejemplo, α -metilestireno (AMS), restos de acetofenona, óxido de mesitilo y 2-metilbenzofurano.

15

20

25

Algunos de los subproductos mencionados son solubles en agua y cuando se mezclan con fenol pueden formar azeótropos heterogéneos. Los puntos de ebullición de estos azeótropos en general se encuentran en la misma región que el punto de ebullición del fenol, con lo que es imposible su eliminación esencialmente total por destilación.

Los métodos de purificación de fenol habituales incluyen la hidroextracción (documento EP 0505146), la destilación extractiva (documento EP 0.571.042) y el tratamiento con resina (documento de Estados Unidos 5.414.154).

30

Un procedimiento de purificación de fenol más eficaz es la combinación de un tratamiento de destilación y de un tratamiento con resina. Un procedimiento de este tipo se presenta en las publicaciones EP 1.395.540 y 1.727.779, en el que la mezcla de fenol a purificar se somete a tratamiento de resina con una resina ácida, tras lo cual la mezcla del producto se destila para separar el fenol de los compuestos de mayor punto de ebullición.

35

40

Puesto que el tratamiento con resina supone el atrapamiento de subproductos en una resina, subproductos que desactivan la resina, la vida útil de la resina depende de la cantidad de subproductos en la alimentación del reactor de lecho de resina. Si por ejemplo, el fenol a purificar se ha fabricado mediante la oxidación de cumeno y el procedimiento de escisión anteriormente mencionado, puede contener varios subproductos diferentes, tales como α -metilestireno (AMS), hidroxiacetona, restos de acetofenona, óxido de mesitilo, 2-metilbenzofurano, t-butilbenceno, ciclohexanol, fenil dimetil carbinol y otros componentes orgánicos, por ejemplo, cetonas y dímeros. Puesto que una gran cantidad de subproductos en la mezcla produce una vida útil corta para la resina y puesto que un cambio de resina produce la detención de la producción de fenol, sería ventajoso minimizar la cantidad de subproductos en la alimentación del reactor de lecho de resina.

45

50

Uno de los subproductos mencionados es el AMS, que es un compuesto insoluble en agua formado a partir de la oxidación del subproducto dimetil fenil carbinol (DMPC) por deshidratación durante la escisión catalizada por ácido del producto de oxidación principal HPC. El AMS es una molécula muy reactiva, que la convierte en extremadamente perjudicial para un catalizador de tipo resina, tal como una resina de intercambio de iones, puesto que provoca la desactivación del catalizador.

La purificación de fenol mediante destilación seguido de tratamiento con un catalizador se desvela en los documentos US3029294, GB920864 y GB1231991.

55

Sumario de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso de purificación de fenol eficaz. En particular, es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso de purificación que contiene una etapa de tratamiento con resina con una calidad de alimentación que es mejor en comparación con la calidad de alimentación de la técnica anterior. Por otra parte, esto se debería conseguir mientras se maximiza el rendimiento de fenol.

60

Estos y otros objetos, junto con sus ventajas sobre los métodos conocidos, se consiguen mediante la presente invención, como se describe y se reivindica de aquí en adelante.

65

La presente invención se refiere a un proceso para la eliminación de subproductos de una mezcla fenólica, proceso que comprende una primera destilación extractiva para dar una mezcla fenólica inicial. La puesta en contacto de la mezcla fenólica inicial que contiene fenol y uno o más subproductos, tal como α -metilestireno (AMS), restos de

acetofenona, hidroxiacetona, óxido de mesitilo, 2-metilbenzofurano, t-butilbenceno, ciclohexanol, fenil dimetil carbinol y otros componentes orgánicos, con un catalizador para producir una primera mezcla de producto de fenol purificado, y la destilación de la primera mezcla de producto de fenol purificado para producir una segunda mezcla de producto de fenol purificado.

5 La presente invención también se refiere a un aparato para purificar una mezcla fenólica. Considerado desde un aspecto, la invención proporciona un proceso para la eliminación de subproductos a partir de una mezcla fenólica, proceso que comprende las siguientes etapas:

- 10
- someter una mezcla fenólica a destilación extractiva para producir una mezcla fenólica inicial,
 - poner en contacto dicha mezcla fenólica inicial que contiene fenol y uno o más subproductos con un catalizador para producir una primera mezcla de producto de fenol purificado, y
 - destilar la primera mezcla de producto de fenol purificado para producir una segunda mezcla de producto de fenol purificado;
- 15
- en el que la destilación extractiva se realiza en dos columnas, una columna a mayor presión y una columna a menor presión.

Considerado desde otro aspecto, la invención proporciona un aparato para la eliminación de subproductos a partir de una mezcla fenólica, que comprende

- 20
- dos columnas para destilación extractiva (1A) y (1B) situadas aguas arriba del reactor de lecho de resina (3), columna (1A) que se encuentra en comunicación fluida con el reactor (3), en las que en las columnas (1A) y (1B) la mezcla fenólica se puede someter a destilación extractiva;
 - en la que la columna (1A) contiene entradas (6A) para la alimentación de la columna, una entrada de azeótropo de agua-fenol (7A), una salida de producto base (10A), y una salida superior (8A) y una salida intermedia (18);
 - un reactor de lecho de resina (3) que contiene un catalizador, que puede estar en contacto con una mezcla fenólica que contiene fenol y subproductos; y
 - una columna de destilación (4) situada aguas abajo del reactor de lecho de resina (3) en comunicación fluida con el reactor (3), en cuya columna de destilación (4) se puede destilar la mezcla fenólica.
- 25
- 30

Por medio de la invención se obtienen ventajas considerables. Así, la presente invención proporciona un proceso de purificación de fenol, que incluye una etapa de tratamiento con catalizador, en la que la alimentación de un reactor de lecho de resina se purifica mediante destilación fraccionada y destilación extractiva, en la que, entre otros, los subproductos y solubles en agua se pueden eliminar de la mezcla a purificar, con lo que se incrementa la vida útil del catalizador al reducir la cantidad de residuos. Además esto puede producir una mayor pureza del producto de fenol.

A continuación, se describe la invención más detenidamente con referencia al dibujo anexo y a la siguiente descripción detallada.

40 Breve descripción del dibujo

La Figura 1 es una representación esquemática de una realización preferida de la presente invención.

45 Descripción detallada de las realizaciones preferidas de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la eliminación de subproductos a partir de una mezcla fenólica, proceso que comprende la puesta en contacto de una mezcla fenólica inicial que contiene fenol y uno o más subproductos de la producción de fenol con un catalizador para producir una primera mezcla de producto de fenol purificado, y la destilación de la primera mezcla de producto de fenol purificado para producir una segunda mezcla de producto de fenol purificado. Los subproductos mencionados normalmente son carbonilos o compuestos aromáticos o alicíclicos. Los ejemplos incluyen α -metilestireno (AMS), cumeno, hidroxiacetona, restos de acetofenona, óxido de mesitilo, 2-metilbenzofurano, t-butilbenceno, ciclohexanol, fenil dimetil carbinol y otros componentes orgánicos.

55 En particular, la presente invención se refiere a un proceso para la eliminación de subproductos a partir de una mezcla fenólica, el proceso que comprende someter la mezcla fenólica a destilación extractiva para producir una mezcla fenólica purificada inicial, que se debe poner en contacto con el catalizador.

60 El término "destilación" está previsto que signifique un método de separación de componentes químicos en base a diferencias en sus volatilidades. La mezcla se lleva hacia la columna de destilación, en la que tiene lugar la destilación, se separa en al menos un destilado y una fracción superior que contiene los componentes "ligeros", es decir, componentes que se vaporizan en las condiciones imperantes en la columna, y una fracción sin evaporar, o producto base, que contiene los componentes "pesados", es decir, componentes que permanecen en forma líquida en las condiciones imperantes en la columna de destilación.

La "destilación extractiva" es una destilación de una mezcla en presencia de un disolvente miscible relativamente no volátil. El disolvente se selecciona para que interaccione con los componentes de la mezcla, alterando así sus volatilidades relativas. Preferentemente el disolvente es agua.

5 El aparato de la presente invención para la eliminación de subproductos de una mezcla fenólica contiene las siguientes partes (Figura 1):

- 1A/1B columnas de destilación extractiva
- 2 tambor superior de destilación extractiva
- 10 3 reactor de lecho de resina
- 4 columna de purificación de fenol
- 5 tambor superior de purificación de fenol

15 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el aparato además contiene las siguientes partes (Figura 1):

- 6A/6B entrada de la alimentación de destilación extractiva
- 7A/7B entrada de reflujo extractiva
- 20 8A/8B salida superior extractiva
- 9 salida del subproducto de destilación extractiva
- 10A línea de alimentación de la mezcla purificada inicial
- 10B salida inferior de la columna a baja presión
- 11 primera línea de alimentación de producto purificado
- 12 salida de producto base de la purificación de fenol
- 25 13 salida de destilado de la purificación de fenol
- 14 línea de eliminación de subproductos de la purificación de fenol
- 15 entrada de reflujo fenólico
- 16 segunda salida de producto purificado
- 17 entrada de captación de agua
- 30 18 salida intermedia extractiva
- 19 calderín
- 20 condensador opcional

35 El aparato contiene al menos un reactor de lecho de resina 3 que contiene un catalizador, que puede estar en contacto con una mezcla fenólica. Al menos una columna de destilación 4, con un tambor superior 5, está situada aguas abajo del reactor de lecho de resina 3 en comunicación fluida con el reactor 3, en cuya columna de destilación 4 se puede destilar la mezcla. Al menos dos columnas para la destilación extractiva 1A/1B, con un tambor superior 2, están situadas aguas arriba del reactor de lecho de resina 3, columna 1A que se encuentra en comunicación fluida con el reactor 3, y en cuya columna 1A y 1B la mezcla se puede someter a destilación extractiva.

40 La columna 1A es la columna de mayor presión y la columna 1B es la columna de menor presión. Por tanto es esencial que la presión en la columna de mayor presión sea superior a la de la columna de menor presión, por ejemplo, al menos 0,5 hPag superior. La alimentación se divide y se introduce en las columnas a través de 6A y 6B. La corriente inferior procedente de 1A (que puede estar hasta 220 °C) se elimina y se transfiere al lecho catalítico como se describe en el presente documento. La corriente superior 8A está conectada al calderín 19 de la columna 1B. El condensado superior procedente del calderín 19 se dirige hacia el tambor superior 2. El calor de condensación de la corriente superior 8A se usa para calentar el calderín 19. Así, una fracción de la parte inferior de la columna 1B se puede calentar mediante el calderín 19. La corriente superior de la columna 1B se condensa y se devuelve al tambor superior 2. El calor de la corriente superior se puede usar para calentar el calderín 19b. Antes del 50 tambor superior 2 se puede usar un condensador 20 para controlar la temperatura de las corrientes superiores. Esto no es esencial.

55 La fase inferior de agua/fenol procedente del tambor superior se divide y se devuelve a las columnas 1A y 1B a través de las líneas 7A y 7B. En el tambor 2, la fase superior se extrae a través de la línea 9.

60 La columna 1B trabaja a menor presión que la columna 1A. La corriente superior procedente de la columna 1B se vuelve a recircular hacia el tambor de condensado 2. La temperatura de la corriente superior es suficientemente alta para que se pueda usar para alimentar los calderines en otras partes del proceso de producción de fenol. La fracción inferior 10B de la columna 1B se vuelve a recircular hacia la columna 1A.

65 La columna 1A preferentemente está provista de calderines laterales que pueden funcionar con vapor a baja presión.

De acuerdo con una realización de la presente invención, las columnas para la destilación extractiva son columnas de hidroextracción y contienen entradas 6A/6B para una alimentación de hidroextracción, es decir, una mezcla fenólica, una entrada de reflujo 7A, en la que también se sitúa una entrada de agua 17, una salida de producto base

5 conectada a una línea de alimentación 10A para la mezcla fenólica inicial, una salida superior 8A en comunicación fluida con el tambor superior de destilación extractiva 2, con una salida de subproductos 9 principalmente para hidrocarburos, y una salida intermedia 18 para la eliminación de al menos una parte de los subproductos. La entrada 6A/6B para la alimentación de hidroextracción preferentemente está conectada a la sección de destilación de una zona de purificación de fenol.

10 De acuerdo con otra realización de la presente invención, la línea de alimentación 10A para la mezcla fenólica inicial está conectada a una entrada de alimentación de resina del reactor de lecho de resina 3. De acuerdo con esta realización, una salida del reactor de lecho de resina 3 está conectada a una primera línea de alimentación de producto purificado 11, también conectada a una línea de alimentación de al menos una columna de purificación de fenol 4.

15 De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, la columna de purificación 4 además contiene una salida de producto base 12, una salida de destilado 13, que se encuentra en comunicación fluida con el tambor superior de destilación 5, que a su vez está conectado a una línea de extracción de subproducto 14, una entrada de reflujo 15, también conectada a la línea de eliminación de subproducto 14 y en comunicación fluida con el tambor superior 5, y una salida 16 para el segundo producto purificado.

20 El proceso de purificación y el aparato de la presente invención se pueden usar para la eliminación de subproductos de cualquier mezcla que contenga al menos dos compuestos orgánicos. Preferentemente, el aparato está dispuesto en la sección de destilación de un proceso de producción de fenol. El proceso de producción de fenol normalmente comprende etapas del proceso, en las que se producen fenol y acetona mediante la oxidación de cumeno a hidroperóxido de cumeno (HPC) y, posteriormente, en la que el HPC se concentra y se escinde en fenol, acetona y otros productos de escisión, tales como agua, cumeno, AMS, hidroxiacetona, óxido de mesitilo, acetofenona, carbinol e hidrocarburos pesados, tras lo cual se lavan y se desalan los productos principales, el fenol y la acetona, y por último se separan y se purifican.

25 En el contexto de la presente invención, el término "mezcla fenólica" se refiere a cualquier mezcla de producto o alimentación que contiene fenol así como uno o más subproductos. El término "alimentación de tratamiento catalítico" o "alimentación del reactor de lecho de resina" se refiere a una mezcla fenólica que se dirige hacia un reactor de lecho de resina 3. Asimismo, los términos "alimentación de destilación" y "alimentación de extracción" o "alimentación de hidroextracción" se refieren a una mezcla fenólica que se dirige hacia una columna de destilación 4 y una columna para la destilación extractiva 1A/B, respectivamente. Así, la "alimentación de tratamiento catalítico" o la "alimentación del reactor de lecho de resina" también se refieren a la mezcla fenólica inicial de la invención, mientras que la "alimentación de destilación" también se refiere a la primera mezcla de producto de fenol purificado.

30 De acuerdo con la presente invención, una mezcla fenólica se dirige hacia una columna para su destilación extractiva, opcionalmente a través de una o más columnas de destilación adicionales, en cuyas columnas se pueden separar los subproductos de la mezcla fenólica mediante destilación fraccionada, destilación extractiva, purificación con resina o cualquier otro procedimiento de purificación de fenol.

35 De acuerdo con una realización de la presente invención, subproductos tales como 2-metilbenzofurano, óxido de mesitilo, benzaldehído y AMS se separan de la mezcla fenólica en las columnas de destilación extractiva. En estas columnas, la mezcla fenólica se somete a destilación extractiva, con lo que una porción inicial de subproductos se separa de la mezcla fenólica, preferentemente en una fracción superior y una fracción intermedia, y se forma una mezcla de producto de fenol purificado inicial como producto base. Así, el producto base formado durante la destilación extractiva contiene la mayoría del fenol de la alimentación dirigida hacia las columnas 1A/1B, y de ese modo se dirige posteriormente hacia las etapas de purificación siguientes.

40 Durante la destilación extractiva, una porción de más del 80 %, preferentemente más del 98 %, y lo más preferentemente más del 99,5 % de los subproductos se eliminan de la mezcla fenólica. Por ejemplo, la concentración de 2-metilbenzofurano se puede reducir a un nivel preferentemente inferior a 15 ppm en peso, más preferentemente inferior a 7 ppm en peso y lo más preferentemente inferior a 2 ppm en peso.

45 De acuerdo con una realización preferida de la invención, la destilación extractiva se realiza en forma de hidroextracción, con lo que los subproductos se eliminan de la mezcla fenólica en una hidroextracción mediante la elución con agua de agua recién añadida o reciclada o una mezcla de estas. La concentración de agua del producto base, durante la hidroextracción, se mantiene únicamente a 50-500 ppm aproximadamente, preferentemente a 300 ppm aproximadamente.

50 El agua fresca añadida opcionalmente es agua esencialmente sin hidrocarburos. Preferentemente, este agua fresca consiste en agua condensada.

55 La fracción superior formada durante la hidroextracción se condensa en un tambor superior 2, que se encuentra en comunicación fluida con la columna de hidroextracción 1A y 1B, con lo que se separan dos fases, fases que son una fase inferior y una fase superior. La fase inferior, que contiene agua fenólica, se vuelve a recircular hacia las

columnas 1A/B en forma de reflujo, mientras que la fase superior, que contiene subproductos hidrocarbonados, se elimina. La relación de agua fenólica reciclada a la alimentación fenólica de las columnas 1 es de 0,5:1-3,0:1 aproximadamente. Esta relación preferentemente es constante. Se prefieren tasas de reflujo superiores.

5 El tambor superior 2 contiene dos zonas, una zona de agua y una zona de hidrocarburos. El tambor 2 es importante para la calidad del producto de fenol final. Los subproductos, que se dirigen hacia el tambor superior 2 procedentes de las columnas 1, se separan del agua en el tambor 2 y posteriormente se dirigen hacia la zona de hidrocarburos, en donde se pueden eliminar.

10 De acuerdo con una realización de la invención, se añade cumeno o AMS, por ejemplo, al tambor superior 2 para mejorar la eliminación de impurezas de la fase acuosa.

Así, considerado desde otro aspecto la invención proporciona un proceso para la eliminación de subproductos a partir de una mezcla fenólica, como se describe de aquí en adelante, en el que la mezcla fenólica se somete a destilación hidroextractiva para producir una mezcla fenólica inicial base y una corriente superior;

15 – permitiendo que dicha corriente superior se separe en una fase inferior y una fase superior y recirculando la fase inferior de vuelta hacia la destilación hidroextractiva.

20 Es importante mantener una baja concentración de fenol en la fracción superior de hidroextracción, debido a que esto mejora la separación de hidrocarburos del agua. La destilación se realiza de forma que la fracción superior contenga esencialmente solo azeótropos de fenol/agua. Se consigue una buena separación de fases al mantener la temperatura de la fracción superior a un nivel suficientemente alto, que en general es de al menos 60 °C, preferentemente de 70 °C aproximadamente, lo más preferentemente de 85 °C aproximadamente.

25 La fase acuosa de la fracción superior, que contiene el agua fenólica, se puede usar una y otra vez, debido a que los subproductos no se concentran en el agua de reflujo. Esto supone una ventaja significativa en el proceso de purificación de la invención. Aún es necesario introducir agua pura en el reflujo de la columna 1 para compensar la escasez de agua debido a su eliminación con la fase hidrocarbonada y el producto base, entre otros.

30 Una ventaja particular de situar una columna de hidroextracción aguas arriba respecto a un reactor de lecho de resina 3, cuando se purifica una mezcla fenólica, es que los subproductos insolubles en agua, tales como el AMS, que como molécula muy reactiva es capaz de desactivar el catalizador del reactor de lecho de resina 3, se pueden eliminar de la mezcla fenólica antes de que provoquen la desactivación. Otros subproductos eliminados de la mezcla fenólica en las columnas de hidroextracción son componentes, tales como t-butilbenceno, óxido de mesitilo y 2-metilbenzofurano, de los cuales al menos una parte se separa de la mezcla fenólica en forma de fracción orgánica.

35 En la destilación de hidroextracción algunos subproductos con altos puntos de ebullición o subproductos solubles en agua pueden permanecer en la fase acuosa, que contiene además agua fenólica, y por tanto se podrían concentrar en la columna de hidroextracción 1, provocando así su corrosión. Dichos subproductos son, por ejemplo, alcohol de diacetona, ciertos restos cetohalcohólicos C₅ y C₆ y diferentes ácidos orgánicos solubles en agua. Para resolver este problema potencial, estos subproductos se eliminan de la columna 1A mediante una salida intermedia 18 situada en el lateral de la columna 1A. Esta corriente de purga es pequeña y es fenol casi puro.

45 La mezcla fenólica que se dirige desde la base de la columna 1A para su destilación extractiva hacia el reactor de lecho de resina 3, es decir, la mezcla fenólica inicial, aún contiene algunos subproductos, que son perjudiciales en el producto final, provocando, por ejemplo, la formación de color en el fenol purificado. No obstante, estos subproductos se pueden eliminar mediante tratamiento con un catalizador en el reactor de lecho de resina 3. Esto se consigue poniendo en contacto la mezcla fenólica inicial, que se dirige hacia el reactor de lecho de resina 3, con un catalizador, con lo que una primera porción de los subproductos se separa de la mezcla fenólica y se forma una primera mezcla de producto de fenol purificado. Este tratamiento provoca que los subproductos ligeros reaccionen en hidrocarburos más pesados que se pueden separar del fenol en la etapa de destilación final.

50 La alimentación para el tratamiento catalítico se puede realizar mediante una serie de intercambiadores de calor, en los que se enfría. Después de enfriarse, la alimentación se dirige hacia el reactor de lecho de resina 3, en donde preferentemente tiene lugar el tratamiento catalítico a una temperatura de 70-110 °C aproximadamente.

55 De acuerdo con una realización preferida de la invención, el catalizador en el reactor de lecho de resina 3 es una resina, preferentemente una resina de intercambio de iones, lo más preferentemente una resina polimérica ácida fuerte, tal como una resina Amberlyst™. Las resinas de intercambio de iones están disponibles en dos tipos, de tipo macrorreticulares y de tipo gel. Ejemplos de resinas adecuadas disponibles en el mercado incluyen, pero no están limitadas a Amberlyst™ A-15, Amberlyst™ A-36, Purolite™ CT-251 y Lewitat K2431. El catalizador también puede ser un catalizador superácido sólido o similar. Preferentemente, la resina se basa en un copolímero sulfonado de divinilbenceno-estireno.

65

5 El catalizador provoca que al menos una parte de los subproductos en la alimentación de tratamiento catalítico reaccione y forme compuestos más pesados, la porción de hidroxiacetona, óxido de mesitilo, AMS, 2-metilbenzofurano que preferentemente es del 80-99,5 % de los subproductos que permanecen en la reacción, más preferentemente el 90-99,8 %, lo más preferentemente el 95-99,8 %. Debido al efecto del catalizador, la concentración de hidroxiacetona en la mezcla fenólica dirigida a través del reactor de lecho de resina 3 se reduce hasta un nivel inferior a 1 ppm y la concentración de subproductos carbonilo se reduce a un nivel inferior a 15 ppm en peso. El uso del catalizador provoca que algunos subproductos reaccionen con el fenol y por tanto liberen agua. Esto provoca que la concentración de agua se incremente aguas abajo respecto al reactor de lecho de resina 3.

10 De acuerdo con la realización preferida de la invención, la concentración de hidroxiacetona en la alimentación de tratamiento catalítico preferentemente es inferior a 50 ppm en peso, más preferentemente inferior a 20 ppm en peso. La hidroxiacetona reacciona en 2-MBF en el lecho de resina y por tanto es importante que haya una baja concentración de hidroxiacetona en la alimentación. También es importante que la destilación extractiva, que se sitúa aguas arriba de la destilación fraccionada, separe la hidroxiacetona de la fracción producto, puesto que la
15 destilación fraccionada no es eficaz para esta separación.

De acuerdo con la realización preferida de la invención, la concentración de AMS en la alimentación del reactor de lecho de resina preferentemente es inferior a 100 ppm en peso, más preferentemente inferior al 10 ppm. Como componente reactivo, el AMS desactivará el catalizador al formar polímeros más pesados y de esta forma acortará la vida del catalizador.
20

El reactor de lecho de resina 3 se hace funcionar a temperaturas tan bajas como sea posible durante todo el período de funcionamiento. En general, la temperatura es de 50-130 °C, preferentemente de 70-110 °C. Una reducción en la actividad del catalizador provoca la necesidad de incrementar la temperatura. Aunque esta temperatura superior restaura la actividad del catalizador, también acelera la pérdida de catalizador. La temperatura máxima para el catalizador y el tiempo de residencia de la mezcla fenólica en el reactor de lecho de resina 3 depende de factores tales como el tipo de catalizador y el tamaño del reactor 3.
25

Desde el reactor de lecho de resina 3, la mezcla fenólica (es decir, la primera mezcla de producto de fenol purificado, en este punto) se dirige posteriormente hacia la columna de destilación de fenol 4, en donde se destila para separar una segunda porción de subproductos de fenol y producir una segunda mezcla de producto de fenol purificado. Así, se forman un producto base, una fracción intermedia y un destilado, con lo que el producto base contiene la mayoría de los subproductos de alto punto de ebullición, el destilado contiene la mayoría de los subproductos de bajo punto de ebullición y de agua, y la fracción intermedia contiene la mayoría del fenol. Los subproductos de alto punto de ebullición, tales como los formados durante el tratamiento catalítico, por ejemplo, orto y paracumil fenoles y acetofenona, se eliminan de la mezcla en forma de producto base, mientras que el agua se elimina, junto con cualquiera de los compuestos de bajo punto de ebullición, en forma de destilado. El producto de fenol purificado, es decir, la segunda mezcla de producto de fenol purificado, se elimina en forma de fracción intermedia.
30
35
40

La etapa final de purificación de fenol, es decir, la destilación, se produce por debajo de la presión atmosférica, preferentemente a 40-80 kPa aproximadamente, más preferentemente a 50 kPa aproximadamente, de forma que se minimiza la descomposición térmica de los subproductos. La descomposición produciría compuestos de bajo punto de ebullición que serían difíciles de separar del producto de fenol y por tanto provocarían la contaminación del producto.
45

La columna de destilación de fenol 4 está dividida en tres zonas, una zona de arrastre con el fin de concentrar los subproductos de alto punto de ebullición hacia la base de la columna, una zona intermedia usada para la separación de los subproductos del fenol de alto punto de ebullición, y una zona de pasteurización con el fin de separar el agua y los posibles hidrocarburos más ligeros del fenol. Preferentemente se usa una columna de platos para facilitar la separación.
50

El producto de fenol purificado se elimina a través de la salida 16 en la zona de pasteurización.

55 La zona de pasteurización funciona con recirculación excepto para un flujo adicional, eliminado del destilado a través de una línea de eliminación 14 situada aguas abajo del tambor superior 5. El fin de este flujo adicional es eliminar al menos una primera porción de agua y posibles hidrocarburos más ligeros del destilado reciclado de la columna de destilación 4, tras lo cual la segunda porción reciclada se dirige a través de la entrada de reflujo fenólico 15 de vuelta a la columna 4.

60 El producto de fenol no está completamente seco, debido a que el equilibrio es predominante con mezclas de agua/fenol. La concentración de subproductos en la base de la columna 4 no se deja incrementar hasta un nivel muy elevado, debido a que se debe evitar la descomposición térmica. Un nivel máximo es del 0,1-5 % en peso aproximadamente.
65

Después de la purificación, la temperatura del producto de fenol purificado (es decir, la segunda mezcla de producto de fenol purificado) se reduce hasta 60 °C aproximadamente. En este producto purificado, la concentración de cada uno de los subproductos óxido de mesitilo, AMS, 2-metilbenzofurano e hidroxiaetona se ha reducido hasta un nivel inferior a 5 ppm en peso, preferentemente inferior a 3 ppm en peso, y lo más preferentemente inferior a 1 ppm en peso.

De acuerdo con una realización particularmente preferida de la presente invención, la mezcla de producto de escisión lavada y desalada de un proceso de producción de fenol se fracciona en dos etapas para producir la alimentación de extracción. El producto de escisión lavado se fracciona en primer lugar en una mezcla que comprende principalmente acetona, cumeno, AMS, y agua y en una mezcla que comprende principalmente fenol, impurezas de fenol y compuestos finales pesados. La corriente de fenol se fracciona adicionalmente en una fracción final pesada y en una fracción de alimentación de extracción.

Después de esta destilación fraccionada aludida, la concentración de fenol de la fracción de la alimentación de extracción es del 95,0-99,7 % en peso aproximadamente, preferentemente del 97,0-99,6 % en peso, y más preferentemente del 98,5-99,6 % en peso. Además, la concentración de hidroxiaetona es inferior a 50 ppm en peso y más preferentemente inferior a 20 ppm en peso, mientras que la concentración de 2-metilbenzofurano es del 0,01-0,1 % en peso aproximadamente.

Considerado desde otro aspecto, por tanto la invención proporciona un proceso como se ha definido anteriormente en el que dicha alimentación de extracción se obtiene mediante destilación de una mezcla de producto de escisión lavada y desalada.

La destilación extractiva se realiza en dos columnas. La primera columna funciona con una presión operativa que es superior a la presión de la segunda columna. Esto proporciona la posibilidad de la integración térmica en la destilación extractiva de manera que la columna de alta presión devuelve a ebullición la columna de baja presión. La alimentación para la destilación extractiva se puede dividir en ambas columnas. Los sistemas superiores se pueden combinar y recoger en un tambor de condensado y la fase acuosa se puede recircular hacia ambas columnas en forma de reflujo. Esta disposición permite una reducción del 20-50 % en el consumo de útiles. La presión operativa de la columna de alta presión puede ser de 0,5-4 hPag y la presión operativa de la columna a baja presión puede ser de 0,05-1 hPag. No obstante, es esencial que los valores se seleccionen de forma que la columna 1A trabaje a mayor presión. La diferencia de presión preferentemente es de al menos 0,25 hPag, preferentemente de al menos 0,5 hPag. La concentración de agua en la fracción inferior en la columna de baja presión es tan alta que la temperatura en la columna permite el uso de la cabeza de la columna a alta presión para volver a ebullición. La fracción inferior de la columna de baja presión se devuelve a la sección inferior de la columna de alta presión para la eliminación de agua.

Así, considerado desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la eliminación de subproductos a partir de una mezcla fenólica, proceso que comprende las siguientes etapas:

- someter una mezcla fenólica a destilación extractiva para producir una mezcla fenólica inicial,
- poner en contacto dicha mezcla fenólica inicial que contiene fenol y uno o más subproductos con un catalizador para producir una primera mezcla de producto de fenol purificado, y
- destilar la primera mezcla de producto de fenol purificado para producir una segunda mezcla de producto de fenol purificado; en el que
- la destilación extractiva se realiza en dos columnas, una columna a mayor presión y una columna a menor presión en la que la mezcla fenólica inicial se extrae como corriente inferior de la columna a mayor presión,
- se proporcionan las columnas 1A/1B con un tambor superior 2,
- la alimentación se divide y se introduce en ambas columnas (por ejemplo, a través de 6A y 6B);
- la corriente inferior de la columna 1A se extrae y se transfiere al lecho catalítico;
- la corriente superior 8A está conectada a un calderín 19 de la columna 1B;
- el condensado superior procedente del calderín 19 se dirige hacia el tambor superior 2;
- el calor de condensación de la corriente superior 8A se usa para calentar el calderín 19;
- una fracción de la parte inferior de la columna 1B se vuelve a calentar mediante el calderín 19;
- la corriente superior de la columna 1B se devuelve al tambor superior 2;
- se produce una separación de fases en el tambor 2;
- la fase inferior de agua/fenol procedente del tambor superior se divide y se devuelve hacia las columnas 1A y 1B (por ejemplo, a través de las líneas 7A y 7B);
- la fase superior procedente del tambor 2 se elimina (por ejemplo, a través de la línea 9);
- la fracción superior procedente de la columna 1B se vuelve a recircular hacia el tambor 2;
- la fracción inferior 10B de la columna 1B se vuelve a recircular hacia la columna 1A;
- se añade agua a la recirculación de la fase inferior de agua/fenol (por ejemplo, a través de una entrada 17).

Al operar de esta manera, se reduce la cantidad de energía requerida para realizar el proceso de la invención. Mediante el uso de esta configuración, la energía primaria utilizada para devolver a ebullición la columna 1A se

puede reutilizar para devolver a ebullición la columna 1B. De acuerdo con la invención, las alimentaciones de extracción se pueden dividir en relaciones de 1:4 a 4:1 (6A/6B) hacia las columnas 1A/1B. Esto proporciona un gran margen para la optimización de la inversión de capital tales como la superficie del intercambiador de calor y el consumo de energía. Además, el proceso de la invención se puede realizar a una tasa de reflujo superior.

Además se prefiere que ambas corrientes superiores que pueden contener agua fenólica sin condensar se conecten y condensen y se enfríen en el mismo condensador antes de entrar en el tambor superior 2. Se prefiere que la fase acuosa formada en el condensador se recircule hacia ambas columnas de mayor presión y menor presión.

EJEMPLO

El ejemplo ilustra la importancia de la destilación extractiva a la hora de proporcionar una alimentación con un bajo contenido de impurezas. Dos corrientes de fenol se pasaron a través de un lecho de resina ácida (Amberlyst 16) usando un tiempo de residencia de 60 minutos. La alimentación 1 consistía en una alimentación típica para un reactor de lecho de resina. La alimentación 2 consistía en una alimentación típica para una destilación extractiva. Las concentraciones de AMS, óxido de mesitilo, y 2-metilbenzofurano eran aproximadamente 1000 veces más altas o superior en la alimentación de destilación extractiva (alimentación 2) en comparación con la alimentación del lecho de resina (alimentación 1). La concentración de hidroxiacetona era de 17 ppm en peso y de 7 ppm en peso en la alimentación 2.

La formación de componentes pesados en el lecho de resina incluye la formación de algunos polímeros. Esto provoca que la resina eventualmente se contamine de polímero. Una mayor cantidad de componentes reactivos en la alimentación también produce la formación de una mayor cantidad de polímero. La diferencia en las concentraciones de componentes reactivos tiene un efecto significativo sobre la vida del catalizador.

Como se puede observar en la Tabla 1, la velocidad de conversión de AMS es elevada y significa una pérdida importante de AMS. Así, mediante la destilación extractiva se puede recuperar AMS y se puede hidrogenar a cumeno.

La velocidad de conversión de hidroxiacetona en 2-MBF no es importante cuando la concentración de hidroxiacetona se encuentra por debajo de 20 ppm en peso. Los resultados indicados en la Tabla 1 también muestran que, cuando la concentración de 2-MBF (2-metilbenzofurano) es de 760 ppm en peso o superior, parte del 2-MBF no se convierte. En este caso, la concentración de 2-MBF también será elevada en el producto final debido a que la columna de purificación final no es eficiente para eliminar el 2-MBF.

Estos resultados (Tabla 1) también muestran que el rendimiento de la destilación extractiva aguas arriba y la purificación de resina es esencial para la calidad del producto de fenol.

Tabla 1

		Tratamiento de la resina A-16		Tratamiento de la resina A-16
temperatura, °C		90		100
tiempo de residencia, min		60		60
	Alimentación 1 (alimentación de lecho de resina)	Corriente de fenol tratado	alimentación 2 (alimentación de destilación extractiva)	Corriente de fenol tratado
Componentes	ppm en peso	ppm en peso	ppm en peso	ppm en peso
Agua	850	3780	410	1200
Carbonilos	90	15	2010	295
Hidroxiacetona	17	<0,5	7	<1
Óxido de mesitilo	0,7	<0,5	1520	9
AMS	3,6	<0,5	9870	92
3-metilciclopetanona	8,3	1,7	187	34
Ciclohexanol	3	0,9	342	33
Benzofurano	0,2	<0,5	152	2
Benzaldehído	1,9	<0,5	45	5
2-MBF	6,3	1,8	760	42

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la eliminación de subproductos de una mezcla fenólica, proceso que comprende las siguientes etapas:
- someter una mezcla fenólica a destilación extractiva para producir una mezcla fenólica inicial,
 - poner en contacto dicha mezcla fenólica inicial que contiene fenol y uno o más subproductos con un catalizador para producir una primera mezcla de producto de fenol purificado, y
 - 10 – destilar la primera mezcla de producto de fenol purificado para producir una segunda mezcla de producto de fenol purificado;
 - en el que la destilación extractiva se realiza en dos columnas, una columna a mayor presión y una columna a menor presión.
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado por que el uno o más subproductos de la mezcla fenólica inicial puede ser uno o más de α -metilestireno (AMS), cumeno, hidroxiacetona, restos de acetofenona, óxido de mesitilo, 2-metilbenzofurano, t-butilbenceno, ciclohexanol, fenil dimetil carbinol y otros componentes orgánicos.
- 20 3. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa de destilación extractiva es una etapa de hidroextracción.
- 25 4. El proceso de la reivindicación 3, caracterizado por la adición de agua fresca o reciclada o una mezcla de estas a la etapa de hidroextracción para formar una fase de vapor y conseguir la elución de subproductos en dicha fase de vapor.
- 30 5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por la formación de una fracción de producto base y una fracción superior durante la destilación extractiva, con lo que la fracción de producto base contiene la mayoría del fenol.
- 35 6. El proceso de la reivindicación 4, caracterizado por la condensación de la fracción superior formada durante la destilación extractiva, con lo que se separan dos fases, las fases que son una fase inferior que contiene agua fenólica que opcionalmente se puede recircular de vuelta hacia la etapa de destilación extractiva y una fase superior.
- 40 7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el catalizador es una resina de intercambio de iones.
- 45 8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por la reacción de subproductos ligeros para formar hidrocarburos más pesados durante la etapa de puesta en contacto de la mezcla fenólica inicial con el catalizador.
- 50 9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por la formación de una fracción de producto base, una fracción intermedia y un destilado durante la destilación de la primera mezcla de producto de fenol purificado, con lo que la fracción de producto base contiene la mayoría de los subproductos de elevado punto de ebullición, el destilado contiene la mayoría de los subproductos de bajo punto de ebullición y de agua, y la fracción intermedia contiene la mayoría del fenol, en el que dicha fracción intermedia opcionalmente se elimina como
- 55 corte lateral.
- 60 10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el fraccionamiento del producto de escisión lavado y desalado en dos etapas para producir una alimentación de extracción, proceso en el que:
- en primer lugar se fraccionan una mezcla de producto de escisión de un proceso de producción de fenol en una mezcla que comprende principalmente acetona, cumeno, AMS, y agua y en una mezcla fenólica que comprende principalmente fenol, impurezas y compuestos finales pesados, y
 - la mezcla fenólica se somete posteriormente a destilación fraccionada para fraccionar la mezcla fenólica en una fracción final pesada y en una fracción de alimentación de extracción,
 - 55 con lo que la concentración de hidroxiacetona después de la destilación fraccionada es inferior a 50 ppm en peso.
- 60 11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por la realización de la destilación extractiva primero a una presión superior y a continuación a una presión inferior, con lo que:
- la corriente superior de destilación a mayor presión devuelve a ebullición la parte inferior de la columna usada para la destilación a menor presión, y
 - la fracción inferior de la destilación a menor presión se devuelve a la destilación a mayor presión.

12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichas al menos dos columnas para la destilación extractiva 1A/1B están provistas de un tambor superior 2,

- 5 – la alimentación se divide y se introduce en ambas columnas;
- la corriente inferior de la columna 1A se extrae y se transfiere al lecho catalítico;
- la corriente superior 8A está conectada a un calderín 19 de la columna 1B;
- el condensado superior procedente del calderín 19 se dirige hacia el tambor superior 2;
- el calor de condensación de la corriente superior 8A se usa para calentar el calderín 19;
- 10 – una fracción de la parte inferior de la columna 1B se vuelve a calentar mediante el calderín 19;
- la corriente superior de la columna 1B se devuelve al tambor superior 2;
- se produce una separación de fases en el tambor 2;
- la fase inferior de agua/fenol procedente del tambor superior se divide y se devuelve hacia las columnas 1A y 1B;
- la fase superior procedente del tambor 2 se elimina;
- 15 – la fracción superior procedente de la columna 1B se vuelve a recircular hacia el tambor 2;
- la fracción inferior 10B de la columna 1B se vuelve a recircular hacia la columna 1A;
- se añade agua a la recirculación de la fase inferior de agua/fenol.

20 13. Aparato para la eliminación de subproductos a partir de una mezcla fenólica, que comprende dos columnas para la destilación extractiva (1A) y (1B) situadas aguas arriba de un reactor de lecho de resina (3), columna (1A) que se encuentra en comunicación fluida con el reactor (3), en las que en las columnas (1A) y (1B) la mezcla fenólica se puede someter a destilación extractiva y en las que las columnas 1A/1B están provistas de un tambor superior 2, la columna 1A tiene una entrada de alimentación 6A y la columna 1B tiene una entrada de alimentación 6B;

- 25 – la corriente superior 8A procedente de la columna 1A está conectada a un calderín 19 de la columna 1B;
- el fracción superior procedente del calderín 19 está conectada al tambor 2;
- la corriente superior de la columna 1B está conectada al tambor superior 2;
- la fase inferior procedente del tambor superior 2 se puede devolver hacia las columnas 1A y 1B a través de las líneas 7A y 7B;
- 30 – la fase superior procedente del tambor 2 se puede eliminar a través de la línea 9;
- la fracción superior procedente de la columna 1B se puede volver a recircular hacia el tambor 2 a través de la línea 8B;
- la fracción inferior 10B de la columna 1B se puede volver a recircular hacia la columna 1A a través de la línea 10B;
- 35 – un reactor de lecho de resina (3) que contiene un catalizador, que puede estar en contacto con una mezcla fenólica que contiene fenol y subproductos, y
- una columna de destilación (4) situada aguas abajo del reactor de lecho de resina (3) en comunicación fluida con el reactor (3), en cuya columna de destilación (4) se puede destilar la mezcla fenólica.
- 40

14. El aparato de la reivindicación 13, caracterizado por que la entrada de alimentación (6A) se encuentra en comunicación fluida con la sección de destilación de una zona de purificación de fenol.

45 15. El aparato de la reivindicación 13, caracterizado por que la columna de destilación de fenol (4) está dividida en tres zonas, una zona de arrastre para la concentración de los subproductos de alto punto de ebullición hacia la base de la columna, una zona intermedia para la separación de los subproductos de fenol de alto punto de ebullición, y una zona de pasteurización para separar el agua y los posibles hidrocarburos más ligeros del fenol.

50 16. El aparato de la reivindicación 15, caracterizado por que la columna de destilación de fenol (4) además contiene, en la zona de pasteurización, una salida de destilado (13), para extraer el agua y los posibles hidrocarburos más ligeros de la columna y una salida de producto (16), para extraer el producto de fenol.

55 17. El aparato de la reivindicación 16, caracterizado por que la línea de eliminación de subproductos (14) para la eliminación de una primera porción del agua y los posibles hidrocarburos más ligeros del destilado, y la entrada de reflujo fenólica (15), para el reciclaje de una segunda porción del agua y los posibles hidrocarburos más ligeros, se encuentran ambas situadas en comunicación fluida con la salida de destilado (13).

60 18. Uso del aparato de una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17 para la eliminación de subproductos de cualquier mezcla que contenga al menos los compuestos orgánicos.

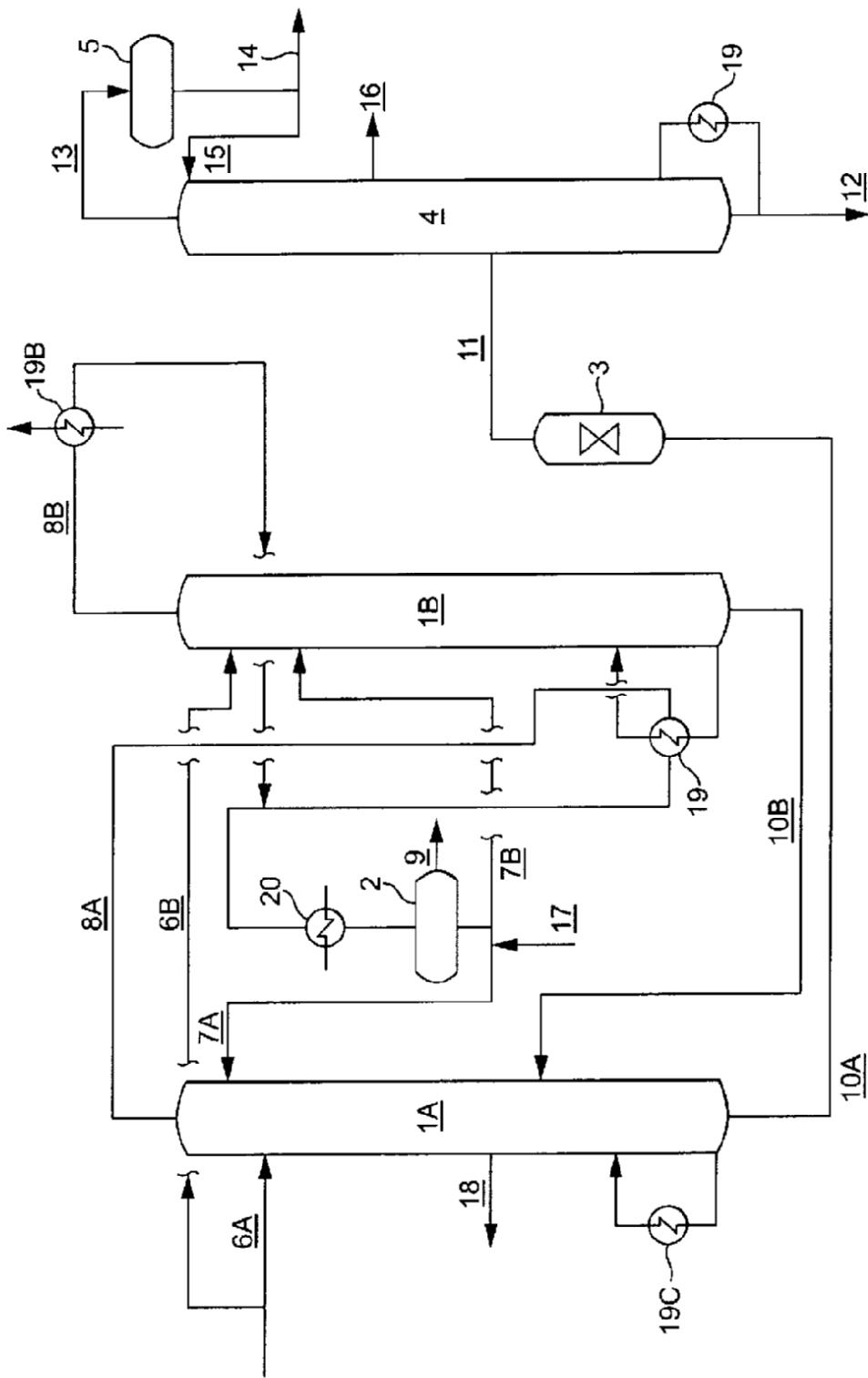


FIG. 1