

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 008**

51 Int. Cl.:

C07C 37/68 (2006.01)

C07C 37/86 (2006.01)

C07C 37/74 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2005 E 05756999 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2015 EP 1765752**

54 Título: **Procedimiento para la separación de fenol a partir de corrientes que contienen fenol a partir de la producción de bisfenol A**

30 Prioridad:

02.07.2004 DE 102004032232

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

03.11.2015

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**PREIN, MICHAEL;
EEK, ROB y
AUDENAERT, RAYMOND**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 550 008 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 separación de fenol a partir de corrientes que contienen fenol a partir de la producción de bisfenol A

5 Los bisfenoles como productos de condensación de fenoles y compuestos carbonílicos son materiales de partida o productos intermedios para la producción de una pluralidad de productos comerciales. Es de especial importancia técnica el producto de condensación a partir de la reacción entre fenol y acetona, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A, BPA). BPA sirve como material de partida para la producción de materiales poliméricos de distintos tipos tal como por ejemplo poliarilatos, polieterimidias, polisulfonas y resinas de fenol-formaldehído modificadas. Los campos de aplicación preferidos se encuentran en la producción de resinas epoxídicas y policarbonatos.

10 Los procedimientos de producción técnicamente relevantes para BPA se basan en la reacción catalizada con ácido de fenol con acetona, ajustándose preferentemente una relación de fenol-acetona de > 5 : 1 en la reacción. Como catalizadores ácidos pueden usarse ácidos de Brønsted o Lewis homogéneos como también heterogéneos, así por ejemplo ácidos minerales fuertes tal como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. Preferentemente se usan resinas de poliestireno en forma de gel o reticuladas sulfonadas macroporosas (intercambiadores de iones ácidos). Las siguientes realizaciones se refieren a un procedimiento con el uso de intercambiadores de iones ácidos como catalizadores. Estos pueden ser mododispersados o heterodispersados.

20 Para obtener mayores selectividades la reacción de fenol con acetona se lleva a cabo en presencia de compuestos de mercapto adecuados como cocatalizadores. Éstos pueden o bien estar disueltos homogéneamente en la solución de reacción o bien fijarse a través de enlaces iónicos o covalentes a la matriz de poliestireno sulfonada. La unidad de reacción es un lecho estratificado o lecho fluidizado, que se atraviesa aguas arriba o aguas abajo, o una columna a modo de una columna de destilación reactiva.

25 La selectividad de la reacción como también la estabilidad a largo plazo del catalizador se ve considerablemente afectada por la calidad de las materias primas, fenol y acetona, usadas. En particular para la producción de BPA como materia prima para plásticos valiosos tal como, por ejemplo policarbonato se exigen por lo tanto muy altos requisitos de pureza en cuanto a las sustancias de base usadas fenol y acetona. Normalmente, en este sentido purezas de > 99,95 % en peso para fenol y > 99,90 % en peso para acetona con contenidos en sustancias extrañas simultáneamente bajos (S < 0,5 ppm, Fe < 1 ppm) se consideran positivas para alcanzar altas purezas de producto y para minimizar la desactivación de catalizador. De este modo, en el documento EP-A-876 319 se describe que el fenol comercial se libera de impurezas perturbadoras mediante tratamiento con tamiz molecular y de este modo se garantiza una mejor aplicabilidad en un proceso para la producción de BPA.

Descripción adaptada

El documento EP-A-680 913 describe el uso de intercambiadores de iones ácidos para la eliminación de hidroxiacetona a partir de fenol para la síntesis de BPA.

35 El documento EP 812 815 A2 describe un procedimiento integrado para la producción de bisfenol, reaccionando fenol y cetona en presencia de un intercambiador de iones como catalizador para dar una mezcla que contiene un bisfenol. No obstante, el documento EP 812 815 A2 no describe ningún tratamiento de la resina restante, en la que estén contenidas cantidades aún mayores de fenol, que mediante eliminación lleva a una pérdida de materias primas.

40 Durante la reacción de fenol con acetona en presencia de catalizadores ácidos y compuestos de mercapto como cocatalizadores se genera una mezcla de productos, que además de fenol sin reaccionar y opcionalmente acetona contiene en primer lugar BPA y agua. Además, se producen en pequeñas cantidades productos secundarios típicos de la reacción de condensación, así por ejemplo 2-(4-hidroxifenil)-2-(2-hidroxifenil)propano (o,p-BPA), indanos sustituidos, hidroxifenilindanos, hidroxifenil-cromanos, xantenos sustituidos y compuestos condensados superiores con tres o más anillos de fenilo en la estructura de la molécula.

45 Los productos secundarios mencionados, como también agua, fenol y acetona afectan a la idoneidad de BPA para la producción de polímeros y deben separarse mediante procedimientos adecuados. En particular para la producción de policarbonato se exigen altos requisitos de pureza en cuanto a la materia prima BPA.

50 El tratamiento y la purificación de BPA tiene lugar mediante una cascada de varias etapas de procedimientos de purificación adecuados tal como, a modo de ejemplo, cristalización en suspensión, cristalización en fundido, destilación y/o desorción. En una forma de realización técnicamente preferente tiene lugar la separación de BPA a partir de la mezcla de reacción en forma de un aducto cristalino aproximadamente equimolar con fenol mediante enfriamiento de la mezcla de reacción con separación por cristalización del aducto BPA/fenol. La cristalización tiene lugar preferentemente como cristalización en suspensión. Los cristales de aducto BPA/fenol se separan a continuación mediante un aparato adecuado para la separación sólido-líquido tal como filtros giratorios o centrifugas de la fase líquida y se suministran a la purificación adicional. Los cristales de aducto así obtenidos presentan normalmente una pureza de > 99 % en peso de BPA con respecto a BPA y los componentes secundarios con un porcentaje de fenol de aproximadamente el 40 % en peso con respecto a la cantidad de cristales de aducto total.

Mediante lavado con soluciones adecuadas que contienen normalmente uno o varios componentes del grupo acetona, agua, fenol, BPA y componentes secundarios, pueden liberarse los cristales de aducto de impurezas que se adhieren superficialmente. Los cristales de aducto BPA-fenol obtenidos a continuación de la cristalización en suspensión descrita anteriormente de la solución de reacción y separación sólido-líquido se suministran a etapas de purificación posteriores, llevándose a cabo la separación de fenol y consiguiéndose opcionalmente mediante el uso de operaciones de purificación adecuadas (cristalización en suspensión, cristalización estratificada, extracción, destilación) una reducción de la concentración de componentes secundarios.

La corriente de líquido que se produce durante la separación sólido-líquido (aguas madre) contiene fenol, BPA, agua generada durante la reacción, acetona y está enriquecida en los componentes secundarios que se producen normalmente durante la producción de BPA. Esta corriente de aguas madre se devuelve en una forma de realización preferida a la unidad de reacción. Para mantener la actividad catalítica de los intercambiadores de iones ácidos se elimina el agua generada previamente total o parcialmente mediante destilación, eliminándose también opcionalmente acetona aún presente total o parcialmente de las aguas de lavado. La corriente de reacción desaguada así obtenida se completa con fenol y acetona y se devuelve a la unidad de reacción. Como alternativa pueden eliminarse también antes de llevarse a cabo la cristalización en suspensión del aducto de BPA-fenol agua y acetona total o parcialmente de manera destilativa. En el caso de las etapas de destilación mencionadas puede separarse de manera destilativa también una cantidad parcial del fenol presente en la solución de reacción.

En un modo de proceder en circuito de este tipo aparece como problema que se enriquecen productos secundarios de la producción de BPA en la corriente de circuito, que influyen negativamente en la pureza de BPA en la cristalización en suspensión y pueden llevar a la desactivación del sistema de catalizador. Para evitar un enriquecimiento excesivo de componentes secundarios en la corriente de circulación, debe retirarse del sistema una cantidad parcial de la mezcla de aguas de lavado. La cantidad extraída del proceso de este modo de componentes secundarios debe corresponder en estado de equilibrio a la cantidad de componentes secundarios formados en la reacción. Esta retirada tiene lugar normalmente de tal manera que se extrae una cantidad parcial de las aguas madre de la corriente de circuito, pudiendo eliminarse agua de reacción opcionalmente formada previamente, acetona sin reaccionar y cantidades parciales de fenol. La composición de las aguas de lavado en este punto y por lo tanto también la composición de la cantidad parcial retirada se compone normalmente del 70 al 90 % en peso de fenol, del 3 al 15 % en peso de BPA y del 3 al 15 % en peso de componentes secundarios e isómeros que se formaron en la reacción. Dado que, por último, únicamente debe eliminarse del proceso el porcentaje mencionado en último lugar de componentes secundarios, se somete la cantidad retirada a otras etapas de tratamiento, para minimizar pérdidas de material.

En una forma de realización sencilla se separa por destilación en este sentido fenol hasta un contenido residual de <10 % en peso, de modo que se obtiene una resina residual con un contenido de < 10 % en peso de fenol, del 15 al 85 % en peso de BPA y del 15 al 85 % en peso de componentes secundarios, que se extrae del proceso y se elimina por ejemplo mediante calcinación o descarga.

En otra forma de realización se recupera una parte del BPA contenido en la cantidad retirada, separándose por destilación de la corriente parcial retirada una parte del fenol y suministrándose la solución enriquecida así obtenida a una cristalización en suspensión y posterior separación sólido-líquido. En este sentido, ha resultado ser ventajoso suministrar la cantidad retirada antes o después de la separación parcial de fenol a través de una unidad de transposición cargada con intercambiador de iones ácido. Esta unidad se acciona en general a temperaturas más altas que la unidad de reacción. En esta unidad de transposición se isomerizan en las condiciones reinantes algunos de los componentes secundarios presentes en la corriente de circuito de la producción de BPA para dar BPA, de modo que puede aumentarse el rendimiento total de BPA. En la separación sólido-líquido se obtiene una parte del BPA contenido como cristal de aducto BPA-fenol y puede suministrarse a etapas de purificación adicionales. Además, se obtiene un filtrado que se compone normalmente del 60 al 90 % en peso de fenol, del 3 al 12 % en peso de BPA y del 3 al 18 % en peso de componentes secundarios. A partir de este filtrado se separa por destilación el fenol contenido normalmente hasta < 10 % en peso de contenido residual y se suministra la resina residual obtenida que contiene < 10 % en peso de fenol, del 14 al 80 % en peso de BPA, del 20 al 86 % en peso de componentes secundarios a la eliminación.

A los procesos descritos para el tratamiento de la corriente de retirada va añadida la desventaja de que en la resina residual eliminada por último, están presentes aún cantidades mayores de fenol o bien como sustancia o bien unidas en BPA o los componentes secundarios. La eliminación de la resina residual lleva por lo tanto a una pérdida de materias primas.

El objetivo de la presente invención consistía por lo tanto en encontrar un procedimiento para el tratamiento de corrientes de retirada de un proceso de producción de BPA, con el que se obtiene fenol en alta pureza y con altos rendimientos.

Un procedimiento de este tipo satisface preferentemente los siguientes requisitos:

1. minimización de fenol en la resina residual,

2. minimización de BPA en la resina residual,
3. minimización de la cantidad de resina residual,
4. provisión de fenol de alta pureza (> 99,8 %) y bajos porcentajes de impurezas (S, Fe, Cl) a partir del proceso de tratamiento con altos rendimientos,
5. realización de proceso continuo con uso minimizado simultáneo de aparatos y energía

La invención se refiere a un procedimiento para la separación continua de fenol a partir de una corriente parcial generada durante la producción de bisfenol A que contiene del 40 al 90 % en peso de fenol, del 5 al 40 % en peso de bisfenol A así como del 5 al 40 % en peso de componentes secundarios, que se producen durante la reacción de fenol y acetona para dar bisfenol A, en el que

- 10 a) se suministra la corriente parcial a una columna de destilación que contiene al menos 5 platos de separación teóricos, y
- b) se separa por destilación en la columna de destilación fenol a través de la cabeza, y
- c) se desecha del proceso una primera parte del producto de cola, y
- 15 d) se transfiere una segunda parte del producto de cola de manera continua a un recipiente de permanencia, en el que se isomerizan al menos en parte los componentes secundarios contenidos en el producto de cola a temperaturas de > 190 °C y un tiempo de permanencia hidrodinámico de al menos 120 min en presencia de un catalizador ácido, y a continuación se devuelve a la columna de destilación, ascendiendo el flujo másico de la parte conducida al recipiente de permanencia del producto de cola a más del 30 % del flujo másico de la corriente parcial introducida en la columna de destilación en la etapa a).
- 20 El fenol separado por destilación en la etapa b) presenta preferentemente una pureza de > 99,8 % en peso.

El objetivo técnico se consigue mediante escisión catalizada con ácido de la corriente de retirada en un recipiente de permanencia y separación continua del fenol a través de una columna de vacío con alto comportamiento de separación.

La Figura 1 muestra una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención.

- 25 En este sentido, se alimenta una corriente parcial 1 retirada de un proceso para la producción de bisfenol A en una columna de destilación 2 con alto rendimiento de separación. El alto rendimiento de separación resulta a este respecto mediante los al menos 5 platos de separación teóricos. En esta columna de destilación se separan a través de la cabeza vapores de fenol 3, que se condensan en un refrigerador 4 para dar fenol líquido 5. El producto de cola o la salida de fondo 6 de la columna 2 se conduce a través de un intercambiador de calor 7 en el circuito, de modo
- 30 que de este modo se introduce en el sistema la energía necesaria para la evaporación de fenol. El refrigerador 4 y el evaporador 7 pueden ser piezas de instalación independientes o también pueden estar integrados constructivamente en la columna de destilación. Una corriente parcial 9 del producto de cola se suministra opcionalmente después del almacenamiento en un tanque de almacenamiento intermedio 10 como resina residual a la eliminación. Otra corriente parcial 8 del producto de cola se suministra a un tanque de permanencia 11. En este tanque de
- 35 permanencia tiene lugar la isomerización catalizada con ácido y la escisión de BPA y componentes secundarios con la formación de fenol. La escisión se acelera mediante la adición de ácidos adecuados (corriente 12) mediante una unidad de dosificación 13. La descarga 14 que contiene fenol del recipiente de permanencia 11 se reúne con la corriente parcial 1 retirada y de este modo que recircula a la unidad de destilación 2 para la recuperación de fenol.

- 40 El proceso se hace funcionar de manera continua y alcanza tras un corto tiempo un estado de equilibrio. La corriente parcial 1 retirada del proceso para la producción de bisfenol A puede ser en principio cualquier corriente de producto de un proceso para la producción de BPA, que contiene los siguientes componentes: del 40 al 90 % en peso de fenol, del 5 al 40 % en peso de bisfenol A así como del 5 al 40 % en peso de componentes secundarios, que se producen durante la reacción de fenol y acetona para dar bisfenol A:

- 45 Preferentemente la corriente parcial 1 es una corriente parcial retirada del proceso de producción de BPA con cristalización en suspensión y separación sólido-líquido, separándose una corriente parcial del filtrado de la separación sólido-líquido para la retirada de productos secundarios en dirección del procedimiento de acuerdo con la invención para la separación de fenol. Opcionalmente se conduce en este sentido la corriente parcial 1 mencionada antes de la alimentación en la columna de destilación 2 a través de una unidad de transposición adicional, recuperándose mediante tratamiento con intercambiador de iones ácido, posterior separación por
- 50 destilación parcial de fenol, cristalización y separación sólido-líquido, una parte del BPA contenido en el filtrado y suministrándose al proceso principal. En este caso, el filtrado sirve para la separación sólido-líquido de la unidad de transposición como unidad de alimentación 1 de la columna de destilación 2.

Para permitir una escisión, separación y purificación lo más eficientes posible de las materias primas que contienen fenol, deben tenerse en cuenta en el modo de proceder de acuerdo con la invención las siguientes condiciones

límite: la columna de destilación 2 debe disponer de al menos 5 platos de separación teóricos, preferentemente al menos 10 platos de separación teóricos, para permitir la separación de otros componentes de bajo punto de ebullición tal como por ejemplo isopropenilfenol y garantizar una purificación del fenol generado hasta una pureza de > 99,8 % en peso en la cabeza de la columna. Preferentemente la destilación se hace funcionar a este respecto con una presión absoluta en la cabeza de la columna de 7 a 20 kPa (70 a 200 mbar), preferentemente de 9 a 12 kPa (90 a 120 mbar). El tanque de permanencia 11 debe estar realizado de tal manera que se ajuste un tiempo de permanencia hidrodinámico medio de la corriente de circuito 8 de al menos 2 horas, preferentemente al menos 4 horas, para alcanzar una escisión efectiva y lo más completa posible de BPA y productos secundarios. El reactor de permanencia puede hacerse funcionar a este respecto en este sentido por completo cargado en la corriente ascendente o descendente o con regulación de nivel.

La isomerización y la escisión relacionada con la misma en el recipiente de permanencia 11 en la etapa d) se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido. Como catalizador ácido (corriente 12) para la escisión en la etapa d) puede usarse en principio una pluralidad de ácidos de Brønsted muy volátiles o no volátiles ácidos, así entre otros ácido fosfórico o sus condensados superiores, ácido sulfúrico, ácidos alcanosulfónicos con >4 átomos de carbono en la cadena de alcano, ácidos sulfónicos aromáticos, ácidos arilalcano-sulfónicos o ácidos de fosfonio. Además de estos ácidos usados de manera homogénea es también posible el uso de catalizadores de escisión heterogéneos tal como por ejemplo óxido de aluminio fuertemente ácido, ácidos de Lewis soportados, zeolitas ácidas u otras alúminas o ácidos poliestirenosulfónicos. En este caso, la unidad de dosificación 13 y el catalizador heterogéneo se introduce mediante una construcción de retención adecuada en el recipiente de permanencia 11 y se reemplaza si es necesario. En una forma de realización preferida de la invención tiene lugar la isomerización y la escisión en la etapa d) en presencia de ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido p-toulenosulfónico, especialmente preferentemente con ácido sulfúrico. La dosificación puede tener lugar en este sentido tal como se representa en la Figura 1 como corriente 12 a través de la unidad de dosificación 13 en la corriente de circulación del producto de cola de la columna de destilación 2. La dosificación puede tener lugar en cambio así mismo en la corriente de entrada 8 hacia el recipiente de permanencia 11 o en la corriente de salida 14 a partir del recipiente de permanencia 11. Por último, la dosificación también puede tener lugar en la corriente parcial 1 hacia la columna de destilación 2. Se prefiere la dosificación en la corriente de circulación del producto de cola de la columna de destilación 2 de la columna.

La concentración preferida del catalizador de escisión ácido depende de la cantidad de los productos secundarios que pueden escindirse en la corriente de entrada así como el tipo de ácido usado y puede determinarse fácilmente en ensayos sencillos. Para la forma de realización preferida con ácido sulfúrico resulta la cantidad de ácido dosificada tal como sigue:

$$M (\text{ácido sulfúrico}) = c * (1 - X) * M (1)$$

en la que

M (ácido sulfúrico) significa el flujo másico de ácido sulfúrico en kg/h, y
 c significa el factor de concentración, y
 X el porcentaje de masa de fenol en la corriente parcial 1, y
 M (1) significa el flujo másico de la corriente parcial 1 en kg/h.

En este sentido c, para una escisión efectiva se encuentra entre el 0,001 % y el 2 %, preferentemente entre el 0,005 y el 1 % de manera especialmente preferente entre el 0,01 y el 0,2 %. Para otros ácidos son válidas ecuaciones análogas $0,001 \% < c < 5 \%$.

La temperatura en el recipiente de permanencia 11 para una isomerización y escisión efectivas debe ser >190 °C, preferentemente > 200 °C. Para limitar el uso de aparatos adicionales, la entrada de calor tiene lugar en una forma de realización preferida directamente a través del evaporador 7 de la columna de destilación 2. Esto significa que la corriente de entrada 8 hacia el recipiente de permanencia 11 no se calienta mediante un intercambiador de calor separado y la cola de la columna 2 y el recipiente de permanencia 11 se hacen funcionar hasta la misma temperatura.

Para garantizar una separación eficiente del fenol a partir de la corriente de salida 14 a partir del recipiente de permanencia 11 es necesario que la corriente de recirculación a través del recipiente de permanencia con respecto a la corriente parcial 1 no sea demasiado pequeña. Por lo demás, tiene lugar en conjunto una escisión solo incompleta de los productos secundarios escindibles y una retirada de material aún escindible a través de la corriente parcial 9 retirada, lo que está relacionado con una pérdida de material. Por lo tanto, el flujo másico introducido en el recipiente de permanencia 11 asciende a > 30 %, preferentemente > 80 %, de manera muy especialmente preferente > 100 % del flujo másico de la corriente parcial 1 que procede del proceso para la producción de bisfenol A.

Para permitir el desarrollo satisfactorio de la escisión catalizada con ácido es necesario además seleccionar el tiempo de permanencia hidrodinámico en el recipiente de permanencia 11 al menos de 2 horas, preferentemente al menos de 4 horas.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos 1 a 7 se llevan a cabo en una instalación de ensayo de acuerdo con la Figura 1.

Una instalación técnica para la producción de bisfenol A proporciona después de la reacción y separación de BPA una corriente parcial 1 retirada, que se suministra al tratamiento destilativo en la columna de destilación de vacío 2. La corriente parcial 1 se suministra con un flujo másico M(1) a la columna de destilación 2 y contiene fenol en un porcentaje en masa X así como otros componentes en un porcentaje en masa (1-X), que contienen esencialmente BPA y sus isómeros así como distintos productos de condensación ramificados y superiores de acetona y fenol tal como por ejemplo indanos hidroxifenil-sustituídos, cromanos, trisfenoles y productos escindibles similares. La composición (sin porcentaje de fenol) asciende en este sentido en todos los ejemplos y ejemplos comparativos: p,p-BPA al 35-40 % en peso, o,p-BPA del 9 al 12 % en peso, indanos hidroxifenilsustituídos del 15 al 19 % en peso, cromanos hidroxifenilsustituídos del 18 al 22 % en peso, trisfenol del 3 al 5 % en peso, otros constituyentes del 9 al 12 % en peso. Esto corresponde a una composición típica de una corriente de salida de una instalación de producción de bisfenol A.

En la Tabla 1 se muestra la pureza C(5) así como el flujo másico M(5) de la corriente de fenol obtenida 5 en la cabeza de la columna para las distintas condiciones en las que se basan los Ejemplos 1 a 7. La columna 2 usada presenta 20 platos teóricos y se hizo funcionar con una relación de retorno de aproximadamente 0,6 y con las presiones que se ajustan al ajustarse la temperatura T(11) en el fondo de la columna 2 en equilibrio termodinámico. La temperatura en el recipiente de permanencia 11 iguala a este respecto a la temperatura en el fondo de la columna 2. Los valores indicados se refieren a condiciones de equilibrio, que se ajustan durante el funcionamiento continuo de la columna tras algunas horas.

Para una recuperación óptima de fenol a partir de la corriente parcial 1 es deseable maximizar el flujo másico M(5) y la pureza C(5) de la corriente de fenol separada 5, para obtener una cantidad lo más grande posible de fenol altamente puro. Al mismo tiempo es válido minimizar el flujo másico M(9) de resina residual 9 no reciclable. En los ejemplos de acuerdo con la invención 1 y 2 se aumenta mediante la escisión de los constituyentes escindibles contenidos en la corriente parcial 1 el flujo másico M(5) de la corriente de fenol separada 5, de modo que con respecto al porcentaje en masa X de fenol en la corriente parcial 1 resulta un rendimiento de fenol $Y = M(5) / (X * M(1))$ de > 1,20 y al mismo tiempo se obtiene una corriente de fenol 5 de alta pureza C(5) y el flujo másico M(9) de resina residual 9 retirada se minimiza.

En los Ejemplos 1 a 3 y 5 a 7 se respalda la escisión en el recipiente de permanencia 11 mediante la adición de ácido sulfúrico. Las cantidades usadas de ácido sulfúrico M(ácido sulfúrico) resultan a este respecto de la siguiente ecuación: $M(\text{ácido sulfúrico}) = c * (1 - X) * M(1)$.

En el ejemplo comparativo 3 se reduce la temperatura T(11) en el recipiente de permanencia 11 hasta 180 °C. De esta manera baja el rendimiento de fenol hasta 1,03, es decir, ya no tiene lugar una escisión efectiva.

El ejemplo comparativo 4 muestra la influencia de la concentración de ácido sulfúrico. Sin alimentación de ácido adicional (c = 0 en el Ejemplo 4 significa M(ácido sulfúrico) = 0) no tiene lugar una escisión efectiva, el rendimiento de fenol baja por lo tanto hasta 0,97.

El ejemplo comparativo 5 muestra el efecto del flujo másico de la corriente de producto de cola conducida a través del recipiente de permanencia 11. Solo con un flujo másico M(8) suficiente del producto de cola conducido a través del recipiente de permanencia 11 y de vuelta a la columna 2 tiene lugar una escisión y recuperación efectiva de fenol. Para $M(8) < 0,3 * M(1)$ baja por lo tanto el rendimiento de fenol hasta 1,05.

El ejemplo comparativo 6 se lleva a cabo con una estructura por lo demás idéntica con una columna de potencia de separación reducida (número de platos teóricos = 1). Si bien en este sentido se consigue un alto rendimiento de fenol $Y = 1,27$, sin embargo en la cabeza de la columna solo se consigue una pureza de fenol moderada (C 5) = 96,2 % en peso).

El ejemplo comparativo 7 se lleva a cabo con la columna 2 ya en los Ejemplos 1 a 5 columna 2, pero se da la vuelta al recipiente de permanencia 11, de modo que no se encuentra disponible ningún tiempo de permanencia para la escisión. Como resultado se realiza a pesar de la dosificación de ácido sulfúrico, ningún alto rendimiento de fenol Y en la corriente de fenol 5.

Los Ejemplos y ejemplos comparativos muestran que en el procedimiento de acuerdo con la invención, con el uso de una columna de destilación 2 y de un recipiente de permanencia 11 con la dosificación de un catalizador de escisión ácido, puede obtenerse fenol de alta pureza en rendimiento elevado en la cabeza de la columna y al mismo tiempo minimizarse la cantidad de resina residual.

Tabla 1

	M(1) [t/h]	X [-]	c [%]	T(11) [°C]	C(5) [% en peso]	M(5) [t/h]	Y [-]	M(9) [t/h]	M(8) [t/h]	τ(11) [h]
Ej. 1 ¹⁾²⁾	2,75	0,65	0,06	205	99,88	2,19	1,22	0,56	3,10	19,4
Ej. 2 ¹⁾²⁾	2,40	0,50	0,06	210	99,91	1,72	1,43	0,68	2,95	20,3

ES 2 550 008 T3

(continuación)

	M(1) [t/h]	X [-]	c [%]	T(11) [°C]	C(5) [% en peso]	M(5) [t/h]	Y [-]	M(9) [t/h]	M(8) [t/h]	$\tau(11)$ [h]
Ej. comp. 3 ¹⁾²⁾	2,65	0,62	0,06	180	99,75	1,69	1,03	0,96	2,80	21,4
Ej. comp. 4 ¹⁾²⁾	2,80	0,59	0,0	205	99,87	1,60	0,97	1,20	3,05	19,7
Ej. comp. 5 ¹⁾²⁾	2,75	0,63	0,05	200	99,89	1,82	1,05	0,93	0,5	120,0
Ej. comp. 6 3)2)	2,90	0,62	0,06	205	96,25	2,28	1,27	0,62	3,2	18,8
Ej. comp. 7 1)4)	2,90	0,58	0,05	205	99,58	1,70	1,01	1,20	3,2	0

con

M(1) = flujo másico de la corriente parcial 1,
X = porcentaje de fenol en la corriente parcial 1,
C = factor de concentración para adición de ácido sulfúrico $M(H_2SO_4) = c * (1 - X) * M(1)$; se dosificó ácido sulfúrico al 96 %,
T(11) = temperatura en el recipiente de permanencia 11,
C(5) = contenido en fenol en la corriente de fenol 5,
M(5) = flujo másico de la corriente de fenol 5,
Y = rendimiento de fenol con respecto al contenido en fenol en la corriente parcial 1: $Y = M(5) / (X * M(1))$,
M(9) = flujo másico de resina residual 9 retirada para la eliminación,
M(8) = flujo másico de producto de cola a través del recipiente de permanencia 11,
 $\tau(11)$ = tiempo de permanencia hidrodinámico en el recipiente de permanencia (11).

Notas al pie:

- 1) se usa una columna de vacío con 20 platos teóricos
- 2) se usa un recipiente de permanencia con un volumen de 60 m³
- 3) se usa una columna de vacío con 1 plato teórico
- 4) se da la vuelta al recipiente de permanencia 11

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la separación continua de fenol a partir de una corriente parcial generada durante la producción de bisfenol A que contiene del 40 al 90 % en peso de fenol, del 5 al 40 % en peso de bisfenol A así como del 5 al 40 % en peso de componentes secundarios, que se producen durante la reacción de fenol y acetona para dar bisfenol A, en el que
- a) se suministra la corriente parcial a una columna de destilación que contiene al menos 5 platos de separación teóricos, y
 - b) se separa, por destilación en la columna de destilación fenol, a través de la cabeza, y
 - c) se desecha del proceso una primera parte del producto de cola, y
 - 10 d) se transfiere una segunda parte del producto de cola de manera continua a un recipiente de permanencia, en el que se isomerizan al menos parcialmente los componentes secundarios contenidos en el producto de cola a temperaturas de $> 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un tiempo de permanencia hidrodinámico de al menos 120 min en presencia de un catalizador ácido, y a continuación se devuelve a la columna de destilación, ascendiendo el flujo másico de la
 - 15 parte conducida al recipiente de permanencia del producto de cola a más del 30 % del flujo másico de la corriente parcial introducida en la columna de destilación en la etapa a).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que como catalizador ácido en la etapa d) se usa ácido sulfúrico.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que en la etapa d) se lleva a cabo la isomerización a temperaturas de $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la isomerización en la etapa d) se lleva a cabo con un tiempo de permanencia hidrodinámico de al menos 4 horas.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en la etapa b) se obtiene fenol de una pureza del $> 99,8\text{ }%$ en peso.

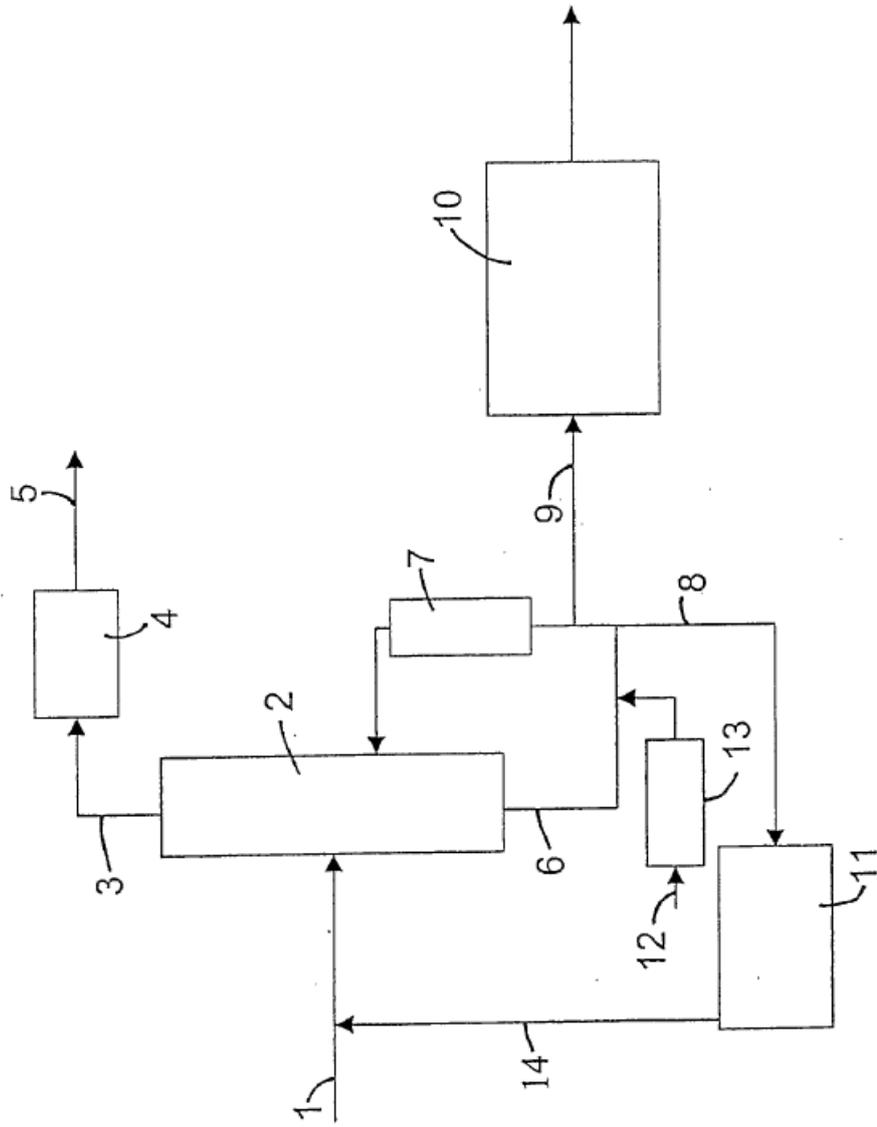


Figura 1