

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 428**

51 Int. Cl.:

C07C 37/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2017** E 17382258 (6)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018** EP 3243810

54 Título: **Método para producir bisfenol**

30 Prioridad:

10.05.2016 EP 16168830

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

02.11.2018

73 Titular/es:

**SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V. (100.0%)
Plasticslaan 1
4612 PX Bergen op Zoom, NL**

72 Inventor/es:

**GONZALEZ, NATHALIE VIDAL y
GOUDSWAARD, VAN, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 688 428 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

Método para producir bisfenol

Campo técnico

5

La presente divulgación se refiere a un método para producir bisfenol.

Antecedentes

10

Los bisfenoles, como bisfenol A (BPA) (4,4'-(propano)-2,2-diil)difenol o p,p'-BPA) se suelen utilizar en la producción de plásticos como policarbonatos, poliésteres y resinas epoxi. BPA se produce a nivel comercial por reacción de condensación de acetona y dos equivalentes de fenol en presencia de un catalizador, como por ejemplo una resina de intercambio iónico (RII). Si bien, se ha demostrado que las resinas de intercambio iónico en combinación con un promotor unido producen bisfenol A con una alta pureza, dichas resinas de intercambio iónico adolecen a menudo de problemas de desactivación, como pueda ser una rápida disminución de la reactividad y selectividad del catalizador, incluso tras fases de producción relativamente cortas. Dicha desactivación requiere la regeneración de la resina de intercambio iónico o su reemplazamiento completo, con el resultado de paradas de producción y un gasto adicional en el mantenimiento de las plantas de producción.

15

20

Por tanto, es deseable un método mejorado para la producción de bisfenoles como BPA mediante el uso de catalizadores de resina de intercambio iónico.

Breve resumen

25

En el presente documento se divulga un método para producir un bisfenol.

30

En una realización, un método para producir bisfenol comprende la reacción de un compuesto fenólico con un reactivo que comprende uno entre aldehído y cetona, o ambos, en presencia de un sistema de catalizador y metanol para producir el bisfenol; en donde el metanol está presente en una cantidad de 250 a 5.000 ppm sobre la base del peso total del reactivo; en donde el sistema de catalizador comprende una resina de intercambio iónico que comprende una pluralidad de sitios de ácido sulfónico; y de 5 a 35 % en moles de una molécula promotora unida sobre la base del total de moles de los sitios de ácido sulfónico en el sistema de catalizador; y en donde la molécula promotora unida comprende al menos dos grupos tiol por cada molécula promotora unida.

35

En otra realización, el uso de un sistema de catalizador para la fabricación de un bisfenol en presencia de 250 a 5.000 ppm de metanol sobre la base del peso total del reactivo; en donde el sistema de catalizador comprende una resina de intercambio iónico que comprende una pluralidad de sitios de ácido sulfónico; en donde el sistema de catalizador comprende de 5 a 35 % en moles de una molécula promotora unida sobre la base del total de moles de sitios de ácido sulfónico en el sistema de catalizador; y en donde la molécula promotora unida comprende al menos dos grupos tiol.

40

Las características descritas, así como otras, quedan ilustradas con las siguientes figuras y la descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

45

Se hace referencia a continuación a las figuras, que son realizaciones ilustrativas y en las que los mismos elementos se numeran de la misma forma.

50

FIG. 1 es una ilustración gráfica de la producción de bisfenol A en modo discontinuo en función del tiempo para los catalizadores 1-4;

FIG. 2 es una ilustración gráfica de la relación p,p/o,p (para-para/ortho,para) en modo discontinuo en función del tiempo para los catalizadores 1-4; y

FIG. 3 es una ilustración gráfica de la producción de bisfenol A en modo continuo en función del tiempo para los Ejemplos 6, 7, 10 y 12;

55

FIG. 4 es una ilustración gráfica de la producción de bisfenol A en modo continuo en función del tiempo para los Ejemplos 8 y 9.

Descripción detallada

60

Los bisfenoles, como BPA, se pueden producir por reacción de condensación de un aldehído o una cetona, por ejemplo acetona, y dos equivalentes de un compuesto fenólico, catalizada por un sistema de catalizador, por ejemplo, que comprende una resina reticulada que comprende una pluralidad de sitios de ácido sulfónico. La presencia de metanol en la acetona puede tener como resultado de manera desventajosa una desactivación del sistema de catalizador, tal como se ha observado en una reducción de la conversión de acetona a lo largo del tiempo de reacción. Por ejemplo, en la patente estadounidense Número 5.780.690 se divulga en primer lugar la

65

purificación de sus monofenoles y compuestos de carbonilo antes de la reacción para eliminar los agentes alquilantes como metanol en una cantidad de menos de 0,01 % en relación con el peso, ya que la presencia de dicho agente tiene como resultado una mayor reducción de la conversión de acetona con el tiempo en comparación con los casos en los que no está presente el agente.

5 Se ha descubierto un método para producir un bisfenol en presencia de metanol que podría tener como resultado sorprendentemente un aumento de la duración de vida útil. El método comprende la producción de bisfenol en presencia de un sistema de catalizador y metanol; en donde el sistema de catalizador comprende una resina de intercambio iónico que comprende una pluralidad de sitios de ácido sulfónico y de 5 a 35 % en moles (% en moles) de una molécula promotora unida sobre la base del total de moles de los sitios de ácido sulfónico en el sistema de catalizador; y en donde la molécula promotora unida comprende al menos dos grupos tiol por cada molécula promotora. Se ha descubierto además de manera sorprendente que el sistema de catalizador presentó sorprendentemente una menor desactivación en comparación con un sistema de catalizador en el que la molécula promotora unida comprende solamente un solo grupo tiol por cada molécula promotora unida, como por ejemplo 2-mercaptoetilamina (denominada también cisteamina) y en el que el sistema de catalizador y el sistema de catalizador comparativo comprenden la misma cantidad de grupos tioles en cada uno de los correspondientes sistemas de catalizador.

20 El sistema de catalizador puede formarse preparando primero una resina reticulada, sulfonando la resina reticulada y funcionalizando la resina reticulada sulfonada. La resina reticulada puede formarse suspendiendo una mezcla de reacción que comprende un monómero aromático monovinílico, un monómero aromático polivinílico, un iniciador y un monómero de reticulación alifático opcional en un líquido acuoso para formar un polímero reticulado. El monómero aromático monovinílico puede comprender estireno o un estireno sustituido como alfa-metil estireno, vinil tolueno, etil vinil benceno, vinil naftaleno, y similares, o se puede utilizar una combinación que comprende al menos uno de los mencionados. El monómero aromático polivinílico puede comprender divinil benceno, divinil tolueno, trivinil benceno, divinil cloro benceno, ftalato de dialilo, divinil naftaleno, divinil xileno, divinil etil benceno, trivinil naftaleno, polivinil antraceno, y similares, o se puede utilizar una combinación que comprende al menos uno de los mencionados. El monómero aromático polivinílico puede comprender divinil benceno. El monómero de reticulación alifático puede comprender trivinil ciclohexano, un di- o poliacrilato y un di o polimetacrilato, p.ej., trimetacrilato de trimetilol propano, dimetacrilato de etilen glicol, diacrilato de etilen glicol, dimetacrilato de neopentil glicol y tetra- y trimetacrilatos de pentaeritritol y similares, o puede utilizarse una combinación que comprende al menos uno de los mencionados.

35 El porcentaje de reticulación del sistema de catalizador formado por copolimerización de un monómero aromático monovinílico y un monómero aromático polivinílico (como por ejemplo copolímeros de poliestireno-divinilbenceno sulfonados) se basa en la cantidad de reticulador, es decir, monómero aromático polivinílico, como por ejemplo divinil benceno o el monómero de reticulación alifático opcional, presente durante la fabricación del catalizador. El monómero aromático polivinílico (VAM) puede estar presente en una cantidad inferior o igual a 4 por ciento en peso, de 0,01 a 4 (0.01 % en peso \leq VAM \leq 4 % en peso) o de 0,1 a 2 % en peso o de 0,5 a menos de 2 % en peso (0,5 % en peso \leq VAM $<$ 2 % en peso), por ejemplo, de 1,0 a 1,8 % en peso (1,0 % en peso \leq VAM \leq 1,8 % en peso), sobre la base cada uno de ellos del peso total de los monómeros. El monómero aromático polivinílico puede estar presente en una cantidad de 1,1 a 1,15 % en peso o de 1,12 a 1,14 % en peso o de 1,12 a 1,13 % en peso sobre la base cada uno de ellos del peso total de los monómeros. Las cantidades mencionadas son particularmente útiles en la fabricación de copolímeros de poliestireno-divinilbenceno.

45 El iniciador puede ser un iniciador de radicales libres. Entre los ejemplos de iniciadores de radicales libres se incluyen iniciadores oleosolubles, como peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, peroctoato de t-butilo, peroxi benzoato de t-butilo, peroxi pivalato de t-butilo, peroxi 2-etilhexanoato de t-butilo, peroxi dicarbonato de bis(4-butil ciclohexilo), compuestos azo (como por ejemplo azo bis(isobutironitrilo), azobis (valeronitrilo de dimetilo) y similares), 50 o se puede utilizar una combinación que comprende uno o más de los iniciadores mencionados.

La mezcla de reacción puede comprender además un estabilizante que estabiliza las gotitas de monómero antes de la polimerización. El estabilizante puede comprender gelatina, almidón, carboximetil celulosa, poli(ácido acrílico), poli(alcohol vinílico), un estabilizante inorgánico insoluble en agua en forma de partículas (como bentonita, hidróxido de magnesio y similares), o una combinación que comprende uno o más de los mencionados.

60 La temperatura de la mezcla de reacción puede aumentarse a una temperatura de polimerización que es mayor o igual a la temperatura de activación del iniciador para iniciar la reacción de polimerización. Por ejemplo, la temperatura de polimerización puede ser de 40 a 100 grados Celsius (°C), concretamente de 50 a 90 °C. La reacción puede tener lugar con agitación para producir un catalizador en forma de perlas esféricas. Las perlas esféricas pueden tener un diámetro promedio de 20 micrómetros a 1 milímetro (mm).

Tras la polimerización, se puede separar la resina reticulada del medio de suspensión (por ejemplo, por gravedad, flujo centrífugo, separación hidráulica o filtración), secarse, sulfonarse y funcionalizarse.

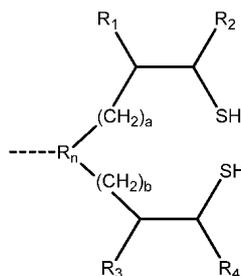
65 A continuación, se puede sulfonar la resina reticulada con una composición de reactivo de sulfonación y,

opcionalmente, un reticulador de sulfona para formar sitios de ácido sulfónico sobre la resina reticulada. La composición de reactivo de sulfonación puede comprender ácido clorosulfónico, trióxido de azufre, ácido sulfúrico, o una combinación que comprende uno o más de los mencionados. La composición de reactivo de sulfonación puede comprender además un compuesto de boro, como ácido bórico y óxido de boro. La composición de reactivo de sulfonación puede comprender por ejemplo una mezcla de ácido sulfúrico/SO₃ que tiene una concentración de ácido de 101 a 104,5 % para introducir un promedio de al menos un grupo ácido sulfónico por núcleo aromático.

Entre los ejemplos de resinas de intercambio iónico se pueden incluir, pero sin limitarse a ellas, las resinas DIAIONTMSK104, DIAIONTMSK1B, DIAIONTMPK208, DIAIONTMPK212 y DIAIONTMPK216 (fabricadas por Mitsubishi Chemical Industries, Limited), A-121, A-232 y A-131, (fabricadas por Rohm & Haas), LEWATITTMK1131, LEWATITTMK1221 (fabricadas por LANXESS), DOWEXTM50W2X, DOWEXTM50W4X, DOWEXTM50W8X (fabricadas por DOW CHEMICAL) y PUROLITETMCT222 y PUROLITETMCT122 (fabricadas por Purolite).

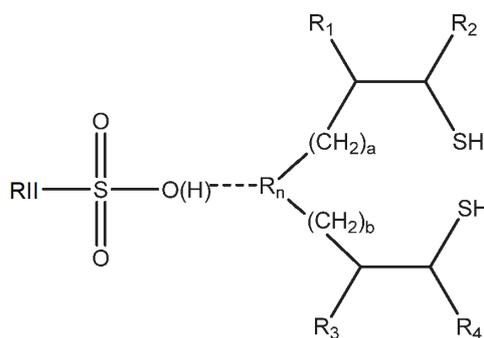
La resina reticulada sulfonada puede funcionar después con una molécula promotora que comprende al menos dos grupos tiol. La resina reticulada sulfonada puede funcionar además opcionalmente con una molécula promotora que comprende un grupo tiol. A continuación, puede funcionar la resina reticulada sulfonada para que el sistema de catalizador resultante comprenda de 5 a 35 % en moles o de 10 a 30 % en moles, de 10 a 25 % en moles o de 15 a 25 % en moles de una molécula promotora unida sobre la base del total de moles de los sitios de ácido sulfónico en el sistema de catalizador. La resina reticulada sulfonada puede funcionar después para que el sistema de catalizador resultante comprenda de 10 a 20 % en moles de una molécula promotora unida sobre la base del total de moles de sitios de ácido sulfónico en el sistema de catalizador.

La molécula promotora unida puede tener la fórmula:



en donde a y b son independientemente un número entero de 0 a 5, R_n puede ser una amina, una piridina, un fosfonio o un grupo de C₁₋₄ y similares; y R₁, R₂, R₃ y R₄ pueden ser independientemente H, OH, SH o un grupo alquilo.

El sistema de catalizador puede tener la fórmula:



en donde RII es la resina reticulada, a, b, R₁, R₂, R₃ y R₄ son como se ha definido antes; y R_n está unido covalente o iónicamente al sitio de ácido sulfónico y puede ser una amina, una piridina, un fosfonio, un grupo de C₁₋₄ y similares. Por ejemplo, R_n puede ser una amina y R₁, R₂, R₃ y R₄ pueden ser cada uno H.

El sistema de catalizador puede utilizarse como un catalizador de lecho fijo en reacciones de condensación, por ejemplo, la condensación de un compuesto fenólico con un reactivo que comprende uno entre una cetona y un aldehído, o ambos, para producir bisfenoles. El sistema de catalizador puede exponerse a una corriente de alimentación que comprende una mezcla de condensación que comprende el compuesto fenólico y un reactivo que comprende uno entre una cetona y un aldehído, o ambos. La corriente de alimentación puede comprender un porcentaje inferior o equivalente a 2 % en peso o de 0 a 2 % en peso o de 0 a 1 % en peso de agua sobre la base del peso total de la corriente de alimentación. La corriente de alimentación puede comprender metanol en una cantidad de 250 a 5.000 partes por millón en peso (ppm), o de 250 a 4.000 ppm o de 260 a 3.000 ppm o de 260 a

2.000 ppm sobre la base del peso total del reactivo. El metanol presente en la corriente de alimentación puede estar presente durante la reacción. Es decir, la corriente de reactivos o la corriente de alimentación puede ser una corriente sin purificar y no pasar por una etapa de purificación con metanol.

- 5 La reacción del compuesto fenólico y el aldehído o cetona puede tener lugar en una cantidad estequiométrica o en un exceso molar del compuesto fenólico. Por ejemplo, la relación molar entre el compuesto fenólico y el aldehído o la cetona puede ser de 20:1 a 2:1. La corriente de alimentación comprende de 3 a 15 % en peso o de 5 a 10 % en peso del reactivo sobre la base del peso total de la corriente de alimentación.
- 10 La reacción tiene lugar a una temperatura de 40 a 150 °C o 55 a 100 °C por ejemplo con 1 a 40 % en peso de catalizador sobre la base del peso del compuesto fenólico y el aldehído o cetona. La reacción tiene lugar a una velocidad espacial horaria por peso (WHSV por sus siglas en inglés) de 0,2 a 30 horas inversas (hr-1) o de 0,5 a 20 hr-1.
- 15 El sistema de catalizador puede ser particularmente útil en reactores comerciales grandes utilizados para producir altos volúmenes de bisfenoles, como BPA. Dado el gran tamaño de los reactores de bisfenol de lecho fijo y la viscosidad de la corriente de reacción de bisfenol, las tasas de producción de bisfenol son sensibles a las caídas de presión que tienen lugar a lo largo del reactor. Las caídas de presión pueden verse afectadas por el tamaño de partícula del catalizador y la uniformidad de las partículas, pero también por la compresibilidad de las partículas. El sistema de catalizador puede tener un tamaño de partícula promedio del catalizador de 300 a 1.500 micrómetros o de 300 a 1.000 micrómetros o de 350 a 500 micrómetros a un contenido de humedad del 60 al 90 % en peso. Para la operación en flujo descendente, el sistema de catalizador puede tener un tamaño de partícula medio de 600 a 1.500 micrómetros, a un contenido de humedad del 60 al 90 % en peso.
- 25 El sistema de catalizador puede tener una mejor duración de la vida útil en comparación con el sistema de catalizador de cisteamina correspondiente. Por ejemplo, el sistema de catalizador divulgado en el presente documento puede tener una mejor duración de vida útil, por ejemplo, el sistema de catalizador puede tener una mejora inferior o igual a 25 % o superior o igual a 40 % o hasta 45 % en comparación con el sistema de catalizador de cisteamina correspondiente que tiene el mismo nivel de neutralización de sitio ácido. El sistema de catalizador puede tener una mejor duración de vida útil, por ejemplo, una mejora superior o igual a 25 %, superior o igual a 100 % o incluso superior o igual a 140 % en comparación con el sistema de catalizador de cisteamina correspondiente que tiene la misma concentración de grupos tiol. Esta mejora se puede observar por ejemplo sobre la concentración de metanol de 250 a 5.000 ppm sobre la base del peso total del reactivo. La duración de vida útil puede determinarse experimentalmente sobre la base de un momento en el que la concentración de p,p-BPA en el efluente es 10 % en peso; o se puede determinar utilizando la mejor línea de ajuste de los datos experimentales de p,p-BPA con el tiempo y calculando el momento en el que se espera que la concentración sea 10 % en peso.

40 La cetona puede tener la fórmula $R^{k1}-(C=O)-R^{k2}$, en donde R^{k1} y R^{k2} son cada uno de ellos independientemente un grupo alifático de C_{1-18} , concretamente, C_{1-6} y puede comprender además heteroátomos como uno o más entre halógenos, oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio y fósforo siempre y cuando dichos sustituyentes no afecten de manera sustancialmente adversa a la reacción o el producto de reacción. R^{k1} y R^{k2} pueden formar combinados un grupo cicloalquilo de C_{5-18} (como ciclohexanona o metilciclohexanona) o un grupo cicloalquileno de C_{5-18} . El aldehído puede tener la fórmula $R^{k1}-(C=O)-H$, en donde R^{k1} puede ser como se ha descrito o hidrógeno.

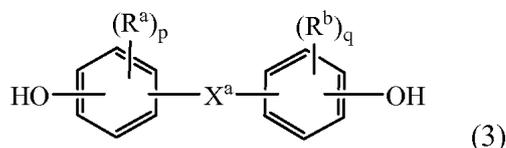
45 Es posible utilizar una amplia variedad de compuestos fenólicos que, tal como se utiliza en el presente documento, significa un compuesto aromático sustituido con un solo grupo hidroxilo. El compuesto aromático puede ser monocíclico o policíclico y puede estar sustituido con hasta 5 sustituyentes, siempre y cuando dichos sustituyentes no afecten de manera sustancialmente adversa a la reacción o el producto de reacción.

50 El método puede tener como resultado la formación de un bisfenol de la fórmula $HO-R^1-OH$, en donde el grupo R^1 puede contener una fracción alifática, alicíclica o aromática. Por ejemplo, el bisfenol puede tener la fórmula (2)



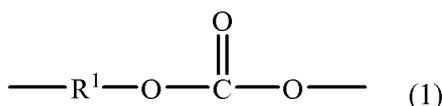
55 en donde cada A^1 y A^2 es un grupo aromático divalente monocíclico y Y^1 es un enlace simple o un grupo puente que tiene uno o más átomos que separan A^1 de A^2 . Puede separar A^1 de A^2 un átomo.

El bisfenol puede tener la fórmula (3)



60 en donde R^a y R^b son cada uno de ellos independientemente un halógeno, alcoxi de C_{1-12} o alquilo de C_{1-12} ; y p y q son cada uno de ellos independientemente números enteros de 0 a 4. Se podrá entender que R^a es hidrógeno

“policarbonato” tal como se utiliza en el presente documento significa composiciones que tienen unidades de carbonato estructurales de repetición de fórmula (1)



5 en la que los grupos R¹ contienen fracciones alifáticas, alicíclicas y/o aromáticas (p.ej., en un porcentaje superior o equivalente a un 30 por ciento, concretamente superior o equivalente a un 60 por ciento, del número total de grupos R¹ pueden contener fracciones aromáticas y el resto son alifáticas, alicíclicas o aromáticas). Opcionalmente, cada R¹ puede ser un grupo aromático de C₆₋₃₀, es decir, puede contener al menos una fracción aromática. R¹ puede derivarse de bisfenol.

10 Los siguientes ejemplos no exhaustivos ilustran mejor las diferentes realizaciones que se describen en el presente documento.

Ejemplos

15 En los ejemplos, se determinaron las concentraciones de p,p-BPA y o, p-BPA por cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC) tomadas en el efluente del reactor.

Ejemplos 1-4: Preparación de catalizador

20 Se modificaron catalizadores de poliestireno sulfonatados reticulados con 2 % de divinilbenceno *in situ* con una molécula promotora de bis-2-(mercaptoetil)amina (BMEA) (Catalizadores 1-3) o cisteamina (Catalizador 4), tal como se muestra en la Tabla 1, en donde el porcentaje en moles de la molécula promotora se basa en el total de moles de sitios de ácido sulfónico que se va a neutralizar en el sistema de catalizador. Concretamente, se prepararon los catalizadores disolviendo la cantidad de BMEA o cisteamina indicada en la Tabla 1 en 40 gramos (g) de agua desmineralizada. Una vez que se disolvieron BMEA o cisteamina, se agregaron 10 g de la resina de intercambio iónico sulfonatada reticulada y 40 g de agua desmineralizada. Se ajustó el pH de la solución a un valor de 3. A continuación, se calentó la solución a 80 °C durante 7 horas (h) con nitrógeno. A continuación, se lavó el catalizador varias veces con etanol absoluto, se lavó varias veces con agua desmineralizada y después se secó al vacío.

| Ejemplo/Catalizador | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|------|------|------|------------|
| Molécula promotora unida | BMEA | BMEA | BMEA | Cisteamina |
| Nivel de neutralización de sitio ácido (% moles) | 10 | 20 | 30 | 20 |

30 **Ejemplo 5: Preparación discontinua de BPA**

35 Se analizó el rendimiento de los catalizadores 1-4 en un reactor discontinuo haciendo reaccionar una solución de 4 % en peso de acetona en fenol en presencia de 1 g del correspondiente catalizador. Se prosiguió la reacción durante 6 horas a 70 °C. Se llevó un seguimiento de la formación de p,p-BPA y la relación entre p,p-BPA y o,p-BPA en función del tiempo, tal como se muestra en las Fig. 1 y Fig. 2, respectivamente.

40 En la FIG. 1, se demuestra que para todos los sistemas de catalizador de los Catalizadores 1-3, la producción de BPA fue más alta en comparación con el sistema de catalizador de cisteamina del Catalizador 4. En la FIG. 2, se demuestra que la relación p,p/o,p es superior para el Catalizador 2 y 3 que tiene más de un 10 % en peso de sitios ácidos neutralizados en el catalizador final en comparación con el sistema de catalizador de cisteamina del Catalizador 4. Sin pretender vincularse a teoría alguna, se cree que el rendimiento del catalizador se determina según el equilibrio entre los sitios ácidos reactivos y la cantidad de promotor unida al catalizador.

45 Ejemplos 6-12: Preparación continua de BPA

50 Se analizó el rendimiento de los Catalizadores 1, 2 y 4 en un reactor continuo que comprendió 2 reactores dispuestos en paralelo, en los que estaban localizados 6,25 g del catalizador seco correspondiente en un lecho fijo de cada uno de los reactores. Se introdujo en el reactor de forma continua una corriente de alimentación que comprendió 6 % en peso de acetona en fenol a una VHSV de 8 hr⁻¹ y se llevaron a cabo las reacciones a 75 °C. Se llevaron a cabo los Ejemplos 6-12 durante al menos 300 horas con distintas concentraciones de metanol, sobre la base del peso total de la corriente de alimentación, tal como se muestra en la Tabla 2.

55 Se llevaron a cabo los Ejemplos 6 y 10 durante al menos otras 300 horas, tras esas primeras 300 horas (el momento, t, presentado en la FIG.3 y la FIG. 4 con una línea discontinua), se aumentó la concentración de metanol en la corriente de alimentación a 3.000 ppm sobre la base del peso total de la corriente de alimentación, Ejemplos 7 y 12. La producción de p,p-BPA con el tiempo para los ejemplos 6, 7, 10 y 12 se presenta en la FIG. 3, en donde los triángulos blancos representan los datos del Ejemplo 6 y donde la mejor línea de ajuste tiene la fórmula

y = -0,0013x + 16,148, los triángulos negros representan los datos del Ejemplo 7 y donde la mejor línea de ajuste tiene la fórmula y = -0,0016x + 15,499, las "X" representan los datos del Ejemplo 10 y donde la mejor línea de ajuste tiene la fórmula y = -0,0024x + 14,719 y los mases representan los datos del Ejemplo 12 y en donde la mejor línea de ajuste tiene la fórmula y = -0,0034x + 14,926. La producción de p,p-BPA con el tiempo para los Ejemplos 8 y 9 se presentan en la FIG. 4 en la que los rombos blancos representan los datos del Ejemplo 8 y en donde la mejor línea de ajuste tiene la fórmula y = -0,0023x + 16,624; y los rombos negros representan los datos del Ejemplo 9 y en donde la mejor línea de ajuste tiene la fórmula y = -0,0034x + 16,835.

En la Tabla 2 se muestra conversión, selectividad y reducción de acetona en p,p-BPA producida tras 300 horas de operación continua. Se estimó la conversión de acetona a partir del análisis de componentes por HPLC del efluente de reactor. Se determinaron la conversión de acetona y la selectividad aplicando las siguientes ecuaciones:

$$\text{Conversión de acetona (\%)} = \frac{\text{Producto de reacción en efluente (\% peso)}}{\text{acetona en la corriente de alimentación (\% peso)}} \times 100$$

$$\text{Selectividad (\%)} = 0h = \frac{p,p - BPA (\% \text{ en peso})}{\text{producto de reacción en el efluente (\% en peso)}} \times 100$$

En la Tabla 2, se utilizó la reducción en la formación de p,p-BPA para determinar el impacto de la concentración de metanol al cabo de 300 horas (t = 300 horas) de operación continua y se determinó aplicando la siguiente ecuación:

$$\text{Reducción BPA (\% en peso)}_{t=0h} = \frac{p,p - BPA_{t=0h} - BPA_{t=300h}}{p,p - BPA_{t=0h}} \times 100$$

| Ejemplo | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| Catalizador | 1 | 1 | 2 | 2 | 4 | 4 | 4 |
| Concentración MeOH (mg MeOH/kg acetona) | 250 | 3.000 | 250 | 3.000 | 250 | 700 | 3.000 |
| Conversión de acetona (%) tras 300 horas | 73,0 | 68,2 | 74,1 | 68,0 | 69,1 | 59,3 | 59,5 |
| Selectividad (%) | 93,3 | 93,2 | 93,7 | 94,1 | 93,7 | 93,7 | 93,8 |
| Reducción de p,p-BPA (% en peso) tras 300 horas | <3 | 11,5 | 5,5 | 13,1 | 11,5 | 19,2 | 33,9 |
| Duración de vida útil estimada(h) horas de producción de p,p-BPA hasta y = 10 % en peso) | 4,729 | 3,437 | 2,880 | 2,010 | 1,966 | - | 1,449 |
| Producción de BPA tras 300 horas (p,p-BPA/catalizador) | 405 | 311 | 399 | 302 | 384 | - | 290 |

En la Tabla 2 se muestra que los Ejemplos 6-9 tuvieron mayores conversiones de acetona en comparación con los Ejemplos 10-12 utilizando el sistema de catalizador de cisteamina. En la Tabla 2 se muestra además que la reducción en la formación de BPA al cabo de 300 horas es menor para los sistemas de catalizador en comparación con los sistemas de catalizador de cisteamina. Por ejemplo, el Ejemplo 8 presenta una reducción de la formación de BPA de solamente 5,5 % en peso en comparación con el Ejemplo 10 que tiene una reducción de la formación de BPA de 11,5 % en peso. Igualmente, el Ejemplo 9 presenta una reducción de la formación de BPA de tan solo 13,1 % en peso en comparación con el Ejemplo 12, que tiene una reducción de la formación de BPA de 33,9 % en peso.

En la FIG. 3 se muestra que a lo largo de todos los periodos de tiempo, la reacción de los Ejemplos 6 y 7 produce más BPA que la de los Ejemplos 10 y 12. Asimismo, la pendiente de las ecuaciones presentada en las FIG. 3 muestra que el sistema de catalizador tiene una duración de vida útil mayor con una mayor producción de p,p-BPA que el sistema de catalizador de cisteamina. Por ejemplo, el Catalizador 1 del Ejemplo 6 contiene la misma cantidad de grupos tiol que el Catalizador 4 del Ejemplo 10, pero presenta un aumento del 140 % de la duración de la vida útil en comparación con Ejemplo 10. El análisis de la duración de la vida útil se basa en que el catalizador mantenga los niveles superiores o iguales a 10 % en peso de p,p-BPA en el efluente del reactor.

De manera similar, la FIG. 4 muestra, a lo largo de todos los períodos de tiempo, la reacción de los Ejemplos 8 y 9 produce más BPA que el de los Ejemplos 10 y 12. Asimismo, las pendientes de las ecuaciones presentadas en la FIG. 4 muestran que el sistema de catalizador tiene una mayor duración de vida útil con mayor producción de p,p-BPA que el sistema de catalizador de cisteamina. Por ejemplo, el Catalizador 2 del Ejemplo 8 contiene la misma cantidad de sitios ácidos que el Catalizador 4 del Ejemplo 10, pero presenta un aumento del 46 % de la duración de vida operación en comparación con el Ejemplo 10. El análisis de la duración de vida útil se basa en que el

catalizador mantenga niveles superiores o iguales a 10 % en peso de p,p-BPA en el efluente del reactor.

A continuación, se exponen realizaciones no exhaustivas del método de la presente invención para fabricar bisfenol.

5 Realización 1: Un método para producir bisfenol que comprende: la reacción de un compuesto fenólico con un reactivo que comprende uno entre un aldehído y una cetona, o ambos, en presencia de un sistema de catalizador y metanol para producir el bisfenol; en donde el metanol está presente en una cantidad de 250 a 5.000 ppm sobre la base del peso total del reactivo; en donde el sistema de catalizador comprende una resina de intercambio iónico que comprende una pluralidad de sitios de ácido sulfónico; y de 5 a 35 % en moles de una molécula promotora unida sobre la base del total de moles de sitios de ácido sulfónico en el sistema de catalizador; y en donde la molécula promotora unida comprende al menos dos grupos tiol por molécula promotora unida.

10 Realización 2: El método de la Realización 1, en donde el sistema de catalizador comprende de 10 a 30 % en moles de la molécula promotora unida sobre la base del total de moles de sitios de ácido sulfónico en el sistema de catalizador.

15 Realización 3: El método de una cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el sistema de catalizador comprende de 10 a 25 % en moles de molécula promotora unida sobre la base del total de moles de sitios de ácido sulfónico en el sistema de catalizador.

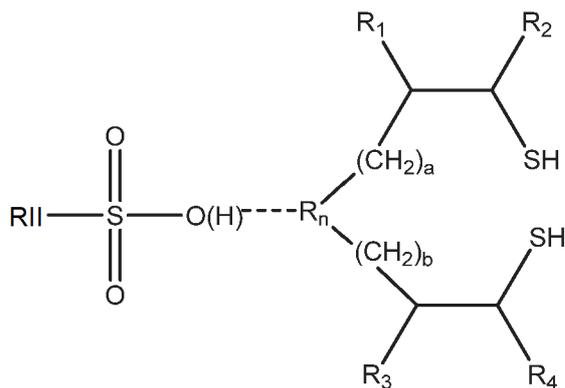
20 Realización 4: El método de una cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el sistema de catalizador comprende de 10 a 20 % en moles de la molécula promotora unida sobre la base del total de moles de sitios de ácido sulfónico en el sistema de catalizador.

25 Realización 5: El método de una cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el sistema de catalizador es un producto de reacción de un monómero monovinil aromático y menos o igual a un 4 % en peso de un monómero polivinil aromático sobre la base de la cantidad total de monómero.

30 Realización 6: El método de la Realización 3, en donde el monómero mono vinil aromático comprende estireno y/o en donde el monómero polivinil aromático comprende divinil benceno.

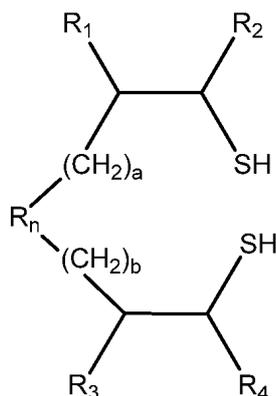
35 Realización 7: El método de una cualquiera de las realizaciones 3-4 en donde el sistema de catalizador es el producto de polimerización de 1,0 a 2,0 % en peso o más de 1,0 a 1,5 % en peso o más de 1,0 a 1,2 % en peso o más de 1,0 a 1,25 % en peso o más de 1,1 a 1,15 % en peso o de 1,12 a 1,14 % en peso del monómero polivinil aromático.

Realización 8: El método de una cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el sistema de catalizador tiene la fórmula



40 en donde RII es la resina reticulada, a, b, son cada uno de ellos independientemente un número entero de 0 a 5, Rn está unido covalente o iónicamente al sitio de ácido sulfónico y es una amina, una piridina, un fosfonio o un grupo de C₁₋₄ y R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno de ellos independientemente, H, OH, SH o un grupo alquilo.

45 Realización 9: El método de una cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la molécula promotora unida tiene la fórmula:



en donde a, b, son cada uno de ellos independientemente un número entero de 0 a 5, R_n es una amina, una piridina, un fosfonio o un grupo de C_{1-4} y R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son cada uno de ellos independientemente, H, OH, SH o un grupo alquilo.

5

Realización 10: El método de una cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la molécula promotora unida comprende bis-2-(mercaptoetil)amina.

10 Realización 11: El método de una cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde un tamaño de partícula promedio del catalizador es de 300 a 1.500 micrómetros a un contenido de humedad del 60 al 90 % en peso.

15 Realización 12: El método de una cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el compuesto fenólico comprende al menos uno entre un compuesto fenólico monocíclico y un compuesto fenólico policíclico y en donde el compuesto fenólico monocíclico y/o el compuesto fenólico policíclico está sustituido opcionalmente por hasta 5 sustituyentes.

15

Realización 13: El método de una cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el compuesto fenólico comprende fenol, el reactivo comprende acetona.

20

Realización 14: El método de una cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el sistema de catalizador tiene una mayor duración de vida útil en comparación con el sistema de catalizador de cisteamina que comprende un promotor de cisteamina unido, en donde el sistema de catalizador de cisteamina tiene la misma cantidad de neutralización de sitio ácido de los sitios de ácido sulfónico correspondientes o la misma concentración de grupos tiol que el sistema de catalizador.

25

Realización 15: Uso de un sistema de catalizador, preferentemente el sistema de catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores para la fabricación de un bisfenol en presencia de 250 a 5.000 ppm de metanol sobre la base del peso total del reactivo; en donde el sistema de catalizador comprende una resina de intercambio iónico que comprende una pluralidad de sitios de ácido sulfónico; en donde el sistema de catalizador comprende de 5 a 35 % en moles de una molécula promotora unida sobre la base del total de moles de sitios de ácido sulfónico en el sistema de catalizador; y en donde la molécula promotora unida comprende al menos dos grupos tiol.

30

Los términos “un” y “uno/a” no denota limitación de la cantidad, sino que denota la presencia de al menos uno de los artículos de referencia. El término “o” significa “y/o” a no ser que el contexto indique claramente lo contrario. “Opcional” u “opcionalmente” significa que el evento o circunstancia descritos posteriormente pueden ocurrir o no y que la descripción incluye los casos en los que tiene lugar el evento y los casos en los que no tiene lugar. Los criterios de valoración de todos los intervalos dirigidos al mismo componente o propiedad incluyen los criterios de valoración, se pueden combinar independientemente e incluyen los puntos e intervalos intermedios. Por ejemplo, los intervalos de “hasta 25 % en peso o de 5 a 20 % en peso” incluyen los criterios de valoración y los valores de intervalos intermedios de “5 a 25 % en peso, como de 10 a 23 % en peso, etc. El término “combinación” incluye mezclas, combinaciones, productos de reacción y similares.

35

40

A no ser que se defina de otra forma, los términos técnicos y científicos empleados en el presente documento tienen el mismo significado que entienden comúnmente las personas especializadas en la técnica a la que pertenece la presente divulgación.

45

Se describen compuestos utilizando la nomenclatura convencional. Por ejemplo, se entiende que cualquier posición no sustituida por ningún grupo según se indica tiene su valencia llenada por un enlace tal como se indica o un átomo de hidrógeno. Un guion (“-”) que no se encuentra entre dos letras o símbolos sirve para indicar un punto de unión para un sustituyente. Por ejemplo, -CHO está unido a través de carbono del grupo carbonilo.

50

5 La referencia a “una realización” “otra realización”, “algunas realizaciones, etc. a lo largo de la presente memoria descriptiva significa que un elemento en particular (p.ej., característica, estructura, etapa o rasgo) descrita en relación con la realización se incluye en al menos una realización descrita en el presente documento y puede o no estar presente en otras realizaciones. Por otra parte, se debe entender que los elementos descritos pueden combinarse de cualquier manera en las diversas realizaciones.

10 En general, las composiciones, métodos y artículos pueden comprender alternativamente, consistir o consistir esencialmente en cualquiera de los ingredientes, etapas o componentes descritos en el presente documento. Las composiciones, métodos y artículos pueden formularse, realizarse o fabricarse adicional o alternativamente para estar desprovistos o sustancialmente libres de cualquier ingrediente, etapa o componente no necesario para la consecución de la función u objetivos de las reivindicaciones de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un bisfenol, que comprende:

5 hacer reaccionar un compuesto fenólico con un reactivo que comprende uno entre un aldehído y una cetona, o ambos, en presencia de un sistema de catalizador y metanol para producir el bisfenol; en donde el metanol está presente en una cantidad de 250 a 5.000 ppm sobre la base del peso total del reactivo; en donde el sistema de catalizador comprende una resina de intercambio iónico que comprende una pluralidad de sitios de ácido sulfónico; y del 5 al 35 % en moles de una molécula promotora unida sobre la base del total de moles de sitios de ácido sulfónico en el sistema de catalizador; y en donde la molécula promotora unida comprende al menos dos grupos tiol por molécula promotora unida.

15 2. El método de la reivindicación 1, en donde el sistema de catalizador comprende del 10 al 30 % en moles de la molécula promotora unida sobre la base del total de moles de sitios de ácido sulfónico en el sistema de catalizador.

3. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sistema de catalizador comprende del 10 al 25 % en moles de la molécula promotora unida sobre la base del total de moles de los sitios de ácido sulfónico en el sistema de catalizador.

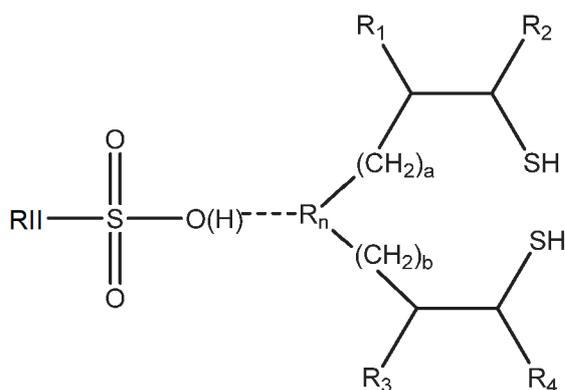
20 4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sistema de catalizador comprende del 10 al 20 % en moles de la molécula promotora unida sobre la base del total de moles de los sitios de ácido sulfónico en el sistema de catalizador.

25 5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sistema de catalizador es un producto de reacción de un monómero mono vinil aromático y menos o igual a un 4 % en peso de un monómero aromático polivinílico sobre la base de la cantidad total del monómero.

30 6. El método de la reivindicación 3, en donde el monómero mono vinil aromático comprende estireno y/o en donde el monómero aromático polivinílico comprende divinil benceno.

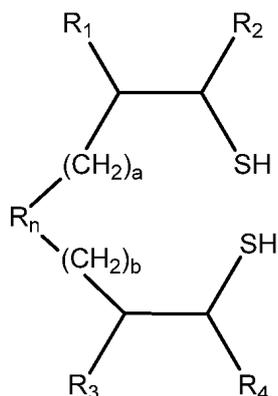
35 7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 3-4, en donde el sistema de catalizador es el producto de polimerización del 1,0 al 2,0 % en peso, o más del 1,0 al 1,5 % en peso, o más del 1,0 al 1,2 % en peso, o más del 1,0 al 1,25 % en peso, o más del 1,1 al 1,15 % en peso, o del 1,12 al 1,14 % en peso de monómero aromático polivinílico.

8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde sistema de catalizador tiene la fórmula



40 en la que RII es la resina reticulada, a y b son cada uno de ellos independientemente un número entero de 0 a 5, Rn está unido covalente o iónicamente al sitio de ácido sulfónico y es una amina, una piridina, un fosfonio o un grupo de C₁₋₄ y R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno de ellos independientemente H, OH, SH o un grupo alquilo.

45 9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la molécula promotora unida tiene la fórmula



5 en la que a y b son cada uno de ellos independientemente un número entero de 0 a 5, R_n es una amina, una piridina, un fosfonio o C_{1-4} y R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son cada uno de ellos independientemente H, OH, SH o un grupo alquilo.

10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la molécula promotora unida comprende bis-2-(mercaptoetil) amina.

10 11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde un tamaño de partícula promedio del catalizador es de 300 a 1.500 micrómetros, a un contenido de humedad del 60 al 90 % en peso.

15 12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto fenólico comprende al menos un compuesto fenólico monocíclico y un compuesto fenólico policíclico y en donde el compuesto fenólico monocíclico y/o el compuesto fenólico policíclico están sustituidos opcionalmente con hasta 5 sustituyentes.

13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto fenólico comprende fenol y el reactivo comprende acetona.

20 14. El método de cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el sistema de catalizador tiene una mayor duración de vida útil en comparación con un sistema de catalizador de cisteamina que comprende un promotor de cisteamina unido, en donde el sistema de catalizador de cisteamina tiene la misma cantidad de neutralización de sitio ácido de los correspondientes sitios de ácido sulfónico o la misma concentración de grupos tiol que el sistema de catalizador.

25 15. Uso de un sistema de catalizador para la fabricación de un bisfenol en presencia de 250 a 5.000 ppm de metanol sobre la base del peso total de reactivo, en donde el sistema de catalizador comprende una resina de intercambio iónico que comprende una pluralidad de sitios de ácido sulfónico, en donde el sistema de catalizador comprende del 5 al 35 % en moles de una molécula promotora unida sobre la base del total de moles de los sitios de ácido sulfónico
30 en el sistema de catalizador y en donde la molécula promotora unida comprende al menos dos grupos tiol.

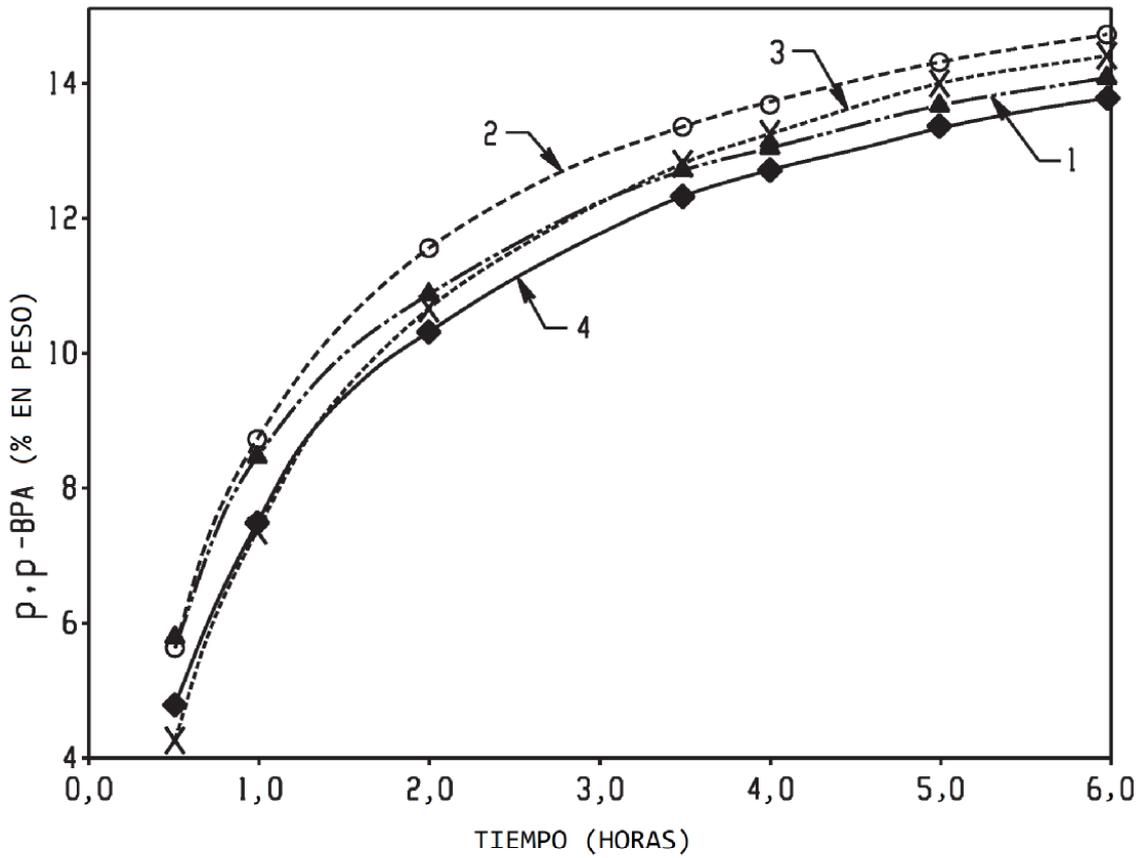


Fig. 1

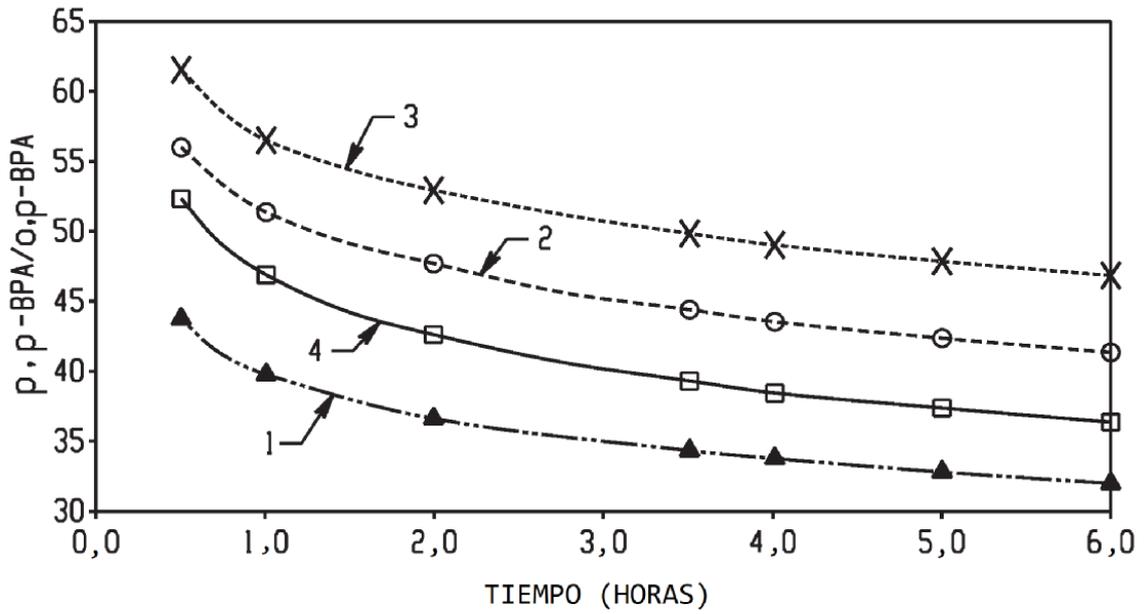


Fig. 2

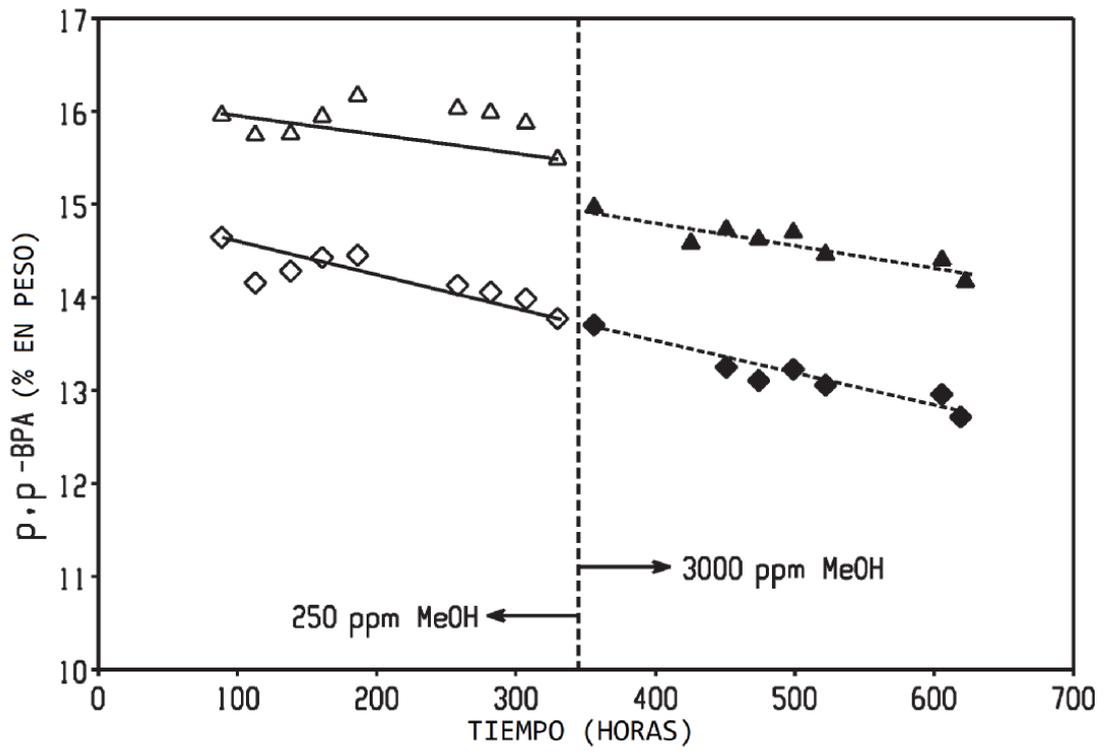


Fig. 3

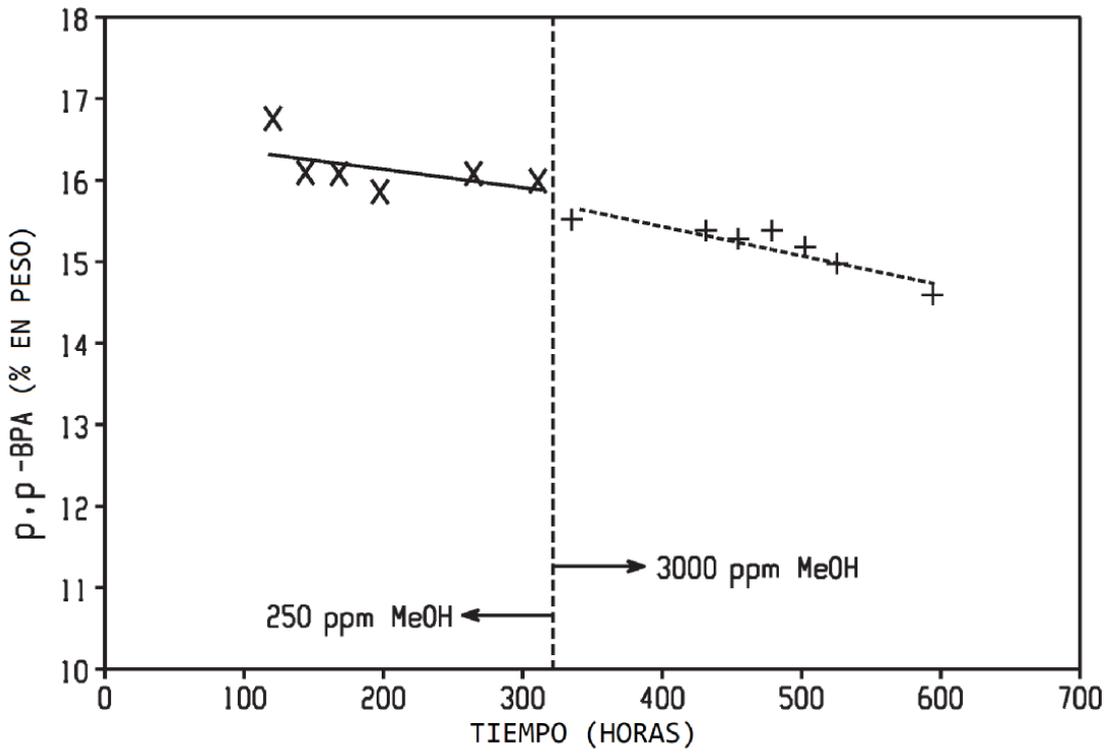


Fig. 4