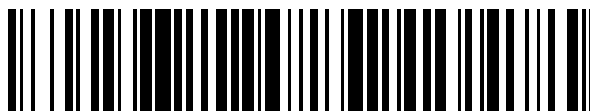


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 063**

51 Int. Cl.:
B01J 31/40 (2006.01)
B01J 31/10 (2006.01)
B01J 39/20 (2006.01)
B01J 49/00 (2006.01)
C07C 37/20 (2006.01)
C07C 37/82 (2006.01)
C07C 39/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10005448 .5**
96 Fecha de presentación: **26.05.2010**
97 Número de publicación de la solicitud: **2263794**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.12.2010**

54 Título: **Regeneración de intercambiadores de iones ácidos**

30 Prioridad:
30.05.2009 DE 102009023551

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.06.2012

73 Titular/es:
Bayer MaterialScience AG
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:
Prein, Michael;
Münnich, Christian y
Blaschke, Ulrich

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

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).

ES 2 383 063 T3

DESCRIPCIÓN

Regeneración de intercambiadores de iones ácidos

Es objeto de la invención un procedimiento para la regeneración de intercambiadores de cationes ácidos, que se usan en particular como catalizadores en la reacción de fenoles con aldehídos o cetonas para dar bisfenoles, en particular para dar bisfenol A, con ácidos con la condición de que estos intercambiadores de cationes en el procedimiento según la invención experimenten daños mecánicos mínimos a consecuencia de procesos de hinchamiento durante el proceso de regeneración.

Se conocen reacciones de condensación de fenoles con compuestos carbonílicos para dar bisfenoles usando catalizadores ácidos, en particular usando intercambiadores de cationes (véase por ejemplo los documentos GB 842 209 A, GB 849 565 A o GB 883 391 A). Asimismo se conoce, para intercambiadores de cationes ácidos, que se desactivaron mediante iones metálicos o se contaminaron por productos secundarios orgánicos a partir de la producción de bisfenol ("*fouling*" (incrustaciones)), la regeneración mediante medidas adecuadas. De este modo, por ejemplo en el documento EP 324 080 A se describe un procedimiento para la regeneración de intercambiadores de cationes ácidos mediante tratamiento con bases y ácidos. No obstante en este caso no se contempla en absoluto el aspecto de la integridad mecánica de los intercambiadores de cationes y tampoco existe ninguna indicación de cómo puede conseguirse un objetivo tal. Además, la sucesión de los distintos lavados del intercambiador de iones con agua, base y ácido en la práctica es tan costosa que prácticamente no se tiene en cuenta para una producción a escala industrial, en particular para la regeneración en una instalación existente.

Asimismo en la publicación RD 369008 (*Database Document Number*) de "Research and Disclosure" (Derwent Publications Ltd., London, GB, Database Accession Number 1995-080031) se informa sobre la regeneración de intercambiadores de cationes ácidos, en la que se recomienda una sucesión costosa de varios tratamientos con distintos agentes tales como agua, cetona, base y ácido, que es inadecuada para una regeneración a escala industrial en una instalación de producción que trabaja de forma continua existente, dado que deben aportarse demasiados productos externos al proceso de fabricación y eliminarse de nuevo de forma segura. Asimismo en este caso no se contemplan las consecuencias de un daño mecánico del intercambiador de cationes por procesos de hinchamiento.

En el documento DE 2 727 866 A1 se describe una sucesión relativamente sencilla de lavados con fenol, agua y ácido renunciando a un lavado con bases. No obstante en este caso tampoco se da ninguna indicación para el hinchamiento de los intercambiadores de cationes con agua y las posibles consecuencias de una destrucción mecánica. Faltan indicaciones sobre las repercusiones de la concentración de agua o sobre los límites superiores de concentración de agua en el medio de lavado fenol y agua o fenol, agua y ácido sobre las propiedades del intercambiador de iones así tratado.

En el estado de la técnica no se establece ningún límite superior definido de una concentración de agua permitida en la mezcla de fenol-ácido durante la regeneración, con cuyo cumplimiento pueda evitarse en su mayor parte un hinchamiento excesivo y con ello que reviente el grano de intercambiador de cationes. Por el contrario, según las indicaciones del documento DE 2 727 866 A1, en la página 8, el porcentaje de agua para una regeneración satisfactoria del lecho de intercambiador de iones puede ascender hasta el 30 % en peso. En tales condiciones existe no obstante el mayor riesgo para un hinchamiento excesivo del intercambiador de cationes con las consecuencias mencionadas. Por lo tanto, el límite superior indicado no es adecuado para solucionar el objetivo representado en este caso.

Por este motivo este aspecto es de gran importancia, dado que los intercambiadores de cationes, que habitualmente están desactivados también por "*fouling*", es decir por el depósito de productos de condensación de mayor peso molecular por ejemplo a partir de fenol y acetona en la red de polímero del grano de catalizador, pueden hincharse tan intensamente durante el tratamiento con concentraciones demasiado altas de agua que la presión osmótica en el grano de intercambiador de iones cargado con estos componentes de "*fouling*" puede elevarse tanto que se rompa. De esta manera se forman partículas finas del grano de intercambiador de iones, que en el funcionamiento según lo previsto no llevan sólo a la obstrucción de reactores de lecho fijo y filtros, sino también en etapas de proceso posteriores pueden provocar grandes perturbaciones por reacciones secundarias con problemas de calidad como consecuencia de las mismas.

Los intercambiadores de cationes se usan por regla general como apilamientos de granos inundados. Mediante la variación debida a la rotura de grano de la distribución de tamaño de grano total del intercambiador de cationes puede influirse además negativamente en la característica de pérdida de presión en el apilamiento de intercambiador catiónico inundado, lo que lleva a una alta pérdida de presión en el apilamiento y posibles limitaciones hidráulicas y por lo tanto limitaciones en la cantidad de producción.

Existía por lo tanto el objetivo de hallar un procedimiento económico y sencillo desde el punto de vista técnico para la regeneración de intercambiadores de cationes ácidos desactivados, que deje intacta en su mayor parte la estructura de grano del grano de intercambiador de iones y que transforme en su mayor parte de nuevo a su forma ácida grupos ácidos funcionales, tales como por ejemplo grupos ácido sulfónico, unidos a la matriz de polímero.

Evitar daños mecánicos así producidos es en este sentido de gran importancia, dado que los fragmentos más finos de los granos del intercambiador de cationes tras su regeneración y en su funcionamiento según lo previsto pueden provocar problemas considerables por ejemplo por reacciones secundarias no deseadas, obstrucciones de piezas de la instalación o limitaciones de pérdida de presión. El procedimiento según la invención se aplica a intercambiadores de cationes ácidos, que se usan en reacciones químicas como catalizadores, y en el transcurso de su uso han perdido en las mismas una parte de su actividad catalítica, de modo que la conversión de la reacción es insuficiente. Mediante el procedimiento según la invención de la regeneración de intercambiadores de cationes ácidos desactivados de esta manera con ácidos se aumenta de nuevo su actividad catalítica de modo que se hace posible volver a usar varias veces de forma económica estos intercambiadores de cationes en síntesis químicas. Los intercambiadores de iones regenerados según la invención son en particular ácidos, dado el caso también intercambiadores de cationes modificados, que se usan como catalizadores en la reacción de fenoles con aldehídos o cetonas para dar bisfenoles, en particular para dar bisfenol A. Los intercambiadores de cationes modificados son por ejemplo intercambiadores de cationes que, adicionalmente para su función como intercambiadores de cationes mediante por ejemplo grupos ácidos se dotan de funciones adicionales mediante la aplicación de componentes químicamente activos adicionales. Tales componentes químicamente activos pueden ser por ejemplo co-catalizadores, que presentan por ejemplo, entre otras, funcionalidades tiol.

Sorprendentemente se encontró ahora que el objetivo según la invención se alcanza de manera especialmente eficaz, cuando intercambiadores de cationes ácidos desactivados o parcialmente desactivados se someten a un proceso de regeneración, que comprende las siguientes etapas:

- a) lavar un catalizador de intercambiador de iones puesto fuera de funcionamiento con una mezcla de fenol y ácido, siendo el contenido de ácido en la mezcla de fenol-ácido inferior al 10 % en peso y superior al 0 % en peso, preferentemente del 3 – 5 % en peso. La temperatura en el lecho de reactor inundado con la mezcla de fenol-ácido a este respecto va desde 45 °C hasta 90 °C, preferentemente desde 60 °C hasta 70 °C. Preferentemente una cantidad de mezcla de fenol-ácido asciende a de 1 a 6 volúmenes de lecho, especialmente preferentemente de 2 a 4 volúmenes de lecho (BV) de manera correspondiente al lecho de catalizador de intercambiador de iones en el reactor.
- b) Aumentar en gradiente el contenido de agua en la mezcla de fenol-ácido usada para el lavado del catalizador de intercambiador de iones desde el 0 % en peso de agua hasta el 1 % en peso de agua, ascendiendo el volumen total de esta mezcla como solución de lavado preferentemente a de 0,25 a 4 BV y aumentar en gradiente el contenido de agua en la mezcla de fenol-ácido usada para el lavado del catalizador de intercambiador de iones desde el 1 % en peso de agua hasta el 5 % en peso de agua, ascendiendo el volumen total de esta mezcla como solución de lavado preferentemente a de 0,25 a 4 BV.
- c) Lavar el catalizador de intercambiador de iones con una mezcla de fenol y agua, que contiene preferentemente del 5 – 25 % en peso de agua, hasta que la conductividad eléctrica de la solución de lavado sea inferior a 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, preferentemente inferior a 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
- d) Deshidratar el catalizador de intercambiador de iones así lavado con fenol puro, hasta que el contenido de agua residual en el fenol de lavado sea inferior al 1 % en peso.

Aumentar en gradiente describe a este respecto el aumento del contenido de un componente en la solución que puede tener lugar por etapas, de manera lineal o no lineal. Preferentemente el aumento del contenido de un componente se realiza con una tasa constante (por ejemplo + 1 % por BV de solución de lavado).

La regeneración puede tener lugar tanto directamente en el reactor o fuera del reactor. Preferentemente la regeneración se realiza en el reactor.

Los intercambiadores de cationes ácidos en el sentido de la invención son por ejemplo intercambiadores de iones que como matriz de polímero contienen un poliestireno parcialmente reticulado, por ejemplo poliestireno reticulado con divinilbenceno, con grados de reticulación de desde el 1 hasta el 20 %, preferentemente del 1 al 10 %, y que presentan en la matriz de polímero grupos ácido sulfónico químicamente unidos en la forma H (o forma ácida). Las concentraciones de ácido sulfónico típicas de los intercambiadores de cationes ácidos se encuentran por ejemplo en el intervalo de desde 3 hasta 7 mol / kg de peso seco del intercambiador de cationes. Estos intercambiadores de iones pueden contener químicamente unidos opcionalmente co-catalizadores unidos de manera covalente o iónica adicionales; son macroporosos o en forma de gel, tal como se describe en los documentos US-A-4.191.843 y US-A-3.037.052, y presentan una forma esférica finamente dividida.

Los intercambiadores de cationes ácidos de este tipo son catalizadores importantes para la producción de bisfenoles a partir de cetonas o aldehídos y fenoles. Los intercambiadores de iones ácidos regenerados según la invención se usan por ejemplo como catalizadores en procedimientos de producción significativos desde el punto de vista económico para bisfenol A (BPA) a partir de acetona y fenol. Los intercambiadores de iones usados en un procedimiento de este tipo pierden lentamente su actividad catalítica en el transcurso de su uso, en general tras uno o varios años. Los motivos para esta desactivación son por ejemplo:

- intercambio de iones en los grupos ácido sulfónico mediante iones metálicos, que se introducen por ejemplo mediante las materias primas usadas en el proceso de producción. Los grupos sulfonato de metal que se generan a este respecto dejan de ser catalíticamente activos.

- Inclusión de compuestos de mayor peso molecular en la red de polímero del grano de intercambiador de iones; denominado "*fouling*". Estos compuestos de mayor peso molecular, que pueden adoptar también un carácter bituminoso, impiden el acceso de los componentes de reacción a los centros activos en el grano de catalizador. Éstos representan esencialmente productos de condensación de mayor peso molecular a partir de fenol, bisfenol, acetona o derivados de acetona.

Las etapas esenciales del proceso de regeneración según la invención son por lo tanto por ejemplo

- a) el tratamiento con ácidos, transformándose por un lado los grupos de sulfonato de metal (forma Me) en la resina de intercambiador de iones en grupos ácido sulfónico (forma H), y fraccionándose de manera ácida por otro lado los componentes de "*fouling*" de mayor peso molecular descritos anteriormente en componentes de bajo peso molecular; y
- b) el tratamiento, siguiente al tratamiento con ácido, con cantidades definidas de agua para hinchar el grano de intercambiador de iones con la lentitud necesaria y en la medida que sea suficiente, de modo que por un lado las sustancias de bajo peso molecular se eluyen suficientemente del grano de intercambiador de iones y los centros activos pueden despejarse de nuevo, y que por otro lado se excluyan en su mayor parte daños mecánicos en el grano de intercambiador de cationes.

El lavado de ésteres de ácido y la deshidratación son procedimientos de tratamiento ya conocidos en los intercambiadores de cationes y son suficientemente conocidos por el experto y se describen por ejemplo en el documento WO 2001037992 A1.

En una forma de realización preferida el catalizador de intercambiador de iones durante el proceso de regeneración permanece en el reactor, que se pone fuera de funcionamiento. Los ácidos y el agua se alimentan preferentemente a través de conducciones separadas a la corriente principal fenólica y se mezclan por ejemplo a través de mezcladoras estáticas. En otra forma de realización del procedimiento según la invención las disoluciones se mezclan previamente en un recipiente separado y se alimentan al intercambiador de cationes que va a regenerarse. Los líquidos de lavado que salen se expulsan del proceso de producción habitual y se regeneran por separado.

La regeneración cuidadosa del intercambiador de cationes puede realizarse también fuera del reactor de producción. Para ello el intercambiador de cationes procedente del reactor debe transformarse en un recipiente de regeneración adecuado. La regeneración cuidadosa del intercambiador de cationes puede realizarse por ejemplo como regeneración por lotes en aparatos conocidos por el experto, por ejemplo recipientes con agitación. Para no dañar mecánicamente el intercambiador de cationes, son ventajosos por ejemplo unidades de agitación y de transporte cuidadosas, de baja cizalladura.

En una forma de realización preferida de la regeneración en el procedimiento por lotes se agita por ejemplo un intercambiador de cationes en el doble de volumen de una mezcla de fenol, ácido sulfúrico y agua de manera cuidadosa y bajo nitrógeno y se separa por filtración la resina de catalizador. El procedimiento de regeneración puede repetirse preferentemente varias veces, pudiendo variarse la composición de la solución de regeneración, en particular el contenido de agua. Una realización especialmente preferida de la regeneración en el procedimiento por lotes es una repetición de tres veces de la regeneración, aumentándose el contenido de agua de la solución de regeneración por ejemplo desde el 1 % en peso a través del 3 % en peso hasta el 5 % en peso, mientras que la relación de ácido con respecto a fenol se mantiene constante.

Tras el transporte por ejemplo a una columna tiene lugar el lavado neutro posterior preferentemente con una mezcla de fenol y agua hasta que en el efluente del apilamiento de intercambiador de cationes se mide una conductividad < 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, preferentemente < 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Asimismo el lavado neutro pueden realizarse por lotes, pudiendo variarse el contenido de agua de la solución de lavado. Preferentemente el contenido de agua del lavado neutro se encuentra en el mismo orden de magnitud del contenido de agua de la solución de regeneración. En cambio, el lavado neutro puede realizarse de manera continua también tras el transporte a una columna o al reactor.

La deshidratación del apilamiento de intercambiador de cationes puede tener lugar preferentemente por lotes o tras el transporte a una columna o al reactor también de manera continua con fenol hasta un contenido de agua residual en el efluente de preferentemente el 1 %.

Los ácidos usados preferentemente en el proceso de regeneración según la invención son ácidos de Brönstedt (ácidos que desprenden protones), preferentemente ácidos protónicos con un valor pKs inferior a 3, tal como por ejemplo ácidos minerales o ácidos orgánicos fuertes. Los ácidos usados de manera especialmente preferente son ácidos inorgánicos, tales como por ejemplo: ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido perclórico, o ácidos orgánicos, tales como por ejemplo ácidos sulfónicos aromáticos, ácidos carboxílicos halogenados, tales como por ejemplo ácido cloroacético o ácido trifluoroacético, fenoles muy ácidos, tales como por ejemplo ácido pícrico, o dado el caso también ácido cítrico.

Se prefieren muy especialmente ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido fosfórico. La concentración de estos ácidos en fenol no debería superar el 20 % en moles con respecto a la mezcla de fenol y ácido; las concentraciones preferidas de ácido en fenol se encuentran en del 5 – 10 % en moles, especialmente preferentemente en del 3 – 5 % en moles con respecto a la mezcla.

La cantidad de mezcla de fenol-ácido necesaria para la regeneración de un intercambiador de cationes desactivado en la etapa a) asciende al menos a la mitad del volumen de lecho (BV) con respecto al lecho de catalizador de intercambiador de iones en el reactor, como máximo la cuarta parte del BV, pero preferentemente de uno a dos BV, definiéndose el BV como el volumen que adopta el intercambiador de iones en la forma H activa, deshidratada y que contiene fenol en un reactor cilíndrico. Si el intercambiador de cationes se encuentra por ejemplo como lecho de catalizador en un reactor tubular que funciona de manera continua, entonces la mezcla de fenol-ácido se conduce lentamente a través del lecho de catalizador que va a regenerarse con una velocidad de flujo de preferentemente 1/10 a 2 BV por hora, para garantizar un tiempo de reacción suficiente del ácido con el intercambiador de cationes.

En una variante del procedimiento según la invención la circulación del apilamiento de intercambiador de cationes se detiene temporalmente para prolongar el tiempo de reacción de la solución de regeneración con los componentes que desactivan el catalizador y que van a eliminarse. El tiempo de reacción adicional preferido asciende a menos de 24 h, especialmente preferentemente a 12 h y menos.

La temperatura en el lecho de catalizador del reactor durante la regeneración del intercambiador de cationes no debería superar 90 °C, para evitar reacciones secundarias indeseadas, tampoco debería encontrarse por debajo de 45 °C, para posibilitar una velocidad de reacción suficiente. Las temperaturas preferidas van desde 55 °C hasta 75 °C.

La adición de agua a la solución de lavado ácida tiene lugar en gradiente para evitar una concentración de agua demasiado alta en la solución de lavado. Esto es de gran importancia para una regeneración satisfactoria de la resina de intercambiador de iones, dado que en el caso de concentraciones de agua demasiado altas existe el riesgo de que la presión osmótica en el grano de intercambiador de iones aumente tan intensamente que el grano rígido y no elástico, cargado con los componentes de "fouling" se rasgue o se rompa. De esta manera se forman fragmentos y partículas finas del grano de intercambiador de iones en el orden de magnitud de μm , que sólo pueden filtrarse de manera costosa y entonces en el funcionamiento normal del intercambiador de cationes como catalizador de esta manera pueden llegar a las etapas de proceso siguientes, en las que pueden provocarse problemas masivos por reacciones secundarias no deseadas. Tales fragmentos en el funcionamiento normal del intercambiador de cationes como catalizador pueden llevar a la obstrucción de filtros y con ello al perjuicio del procedimiento de producción de BPA.

Al variar, debido a la rotura de grano, la distribución del tamaño de grano total del intercambiador de cationes puede influirse negativamente además en la característica de pérdida de presión en el apilamiento de intercambiador de cationes inundado, lo que puede llevar a una mayor pérdida de presión en el apilamiento y posibles limitaciones hidráulicas y por lo tanto limitaciones en la cantidad de producción.

La adición en gradiente de agua tiene lugar según la invención de manera que tras finalizar el lavado del intercambiador de cationes con la mezcla de fenol-ácido en una primera etapa siguiente la concentración de agua en esta solución de lavado fenólica ácida se eleva desde el 0 hasta el 1 % en peso. Con una solución fenólica ácida que contiene del 0 – 1 % en peso de agua se lava el intercambiador de cationes con una cantidad desde 0,25 hasta 4 BV de esta solución. Preferentemente este lavado tiene lugar con una velocidad de flujo a través del lecho de catalizador con de 1/10 a 4 BV por hora. A continuación tiene lugar en una segunda etapa un aumento en gradiente de la concentración de agua en la solución de lavado fenólica ácida desde el 1 % en peso hasta el 5 % en peso. Con una solución fenólica ácida que contiene del 1 – 5 % en peso de agua de este tipo se lava el intercambiador de cationes asimismo con una cantidad de aproximadamente un BV de esta solución. También en este caso este lavado tiene lugar preferentemente con una velocidad de flujo a través del lecho de catalizador de ¼ BV por hora. Con estas medidas se consiguen la activación máxima posible de los grupos ácido sulfónico y la descomposición máxima posible de los productos de condensación de mayor peso molecular en el intercambiador de cationes, sin dañar mecánicamente el mismo a este respecto.

Tras este aumento en gradiente de la concentración de agua en la solución de lavado fenólica ácida deben lavarse de la manera más completa posible el ácido excedente y los restos de productos de descomposición de la red de polímero del intercambiador de cationes, dado que éstos, en otro caso interferirían en el funcionamiento según lo previsto del intercambiador de cationes como catalizador. Esto se produce mediante el lavado del intercambiador de cationes con agua pura o con una solución de fenol en agua. Las disoluciones de lavado típicas contienen del 5 – 25 % en peso de agua en fenol. La velocidad de flujo preferida se encuentra también en este caso en de ¼ – 2 BV por hora. La cantidad total de la solución de lavado necesaria depende de la conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) de la solución de lavado que sale del lecho de catalizador. Ésta es una medida de impurificaciones iónicas en el agua. Los procedimientos de medición son suficientemente conocidos para el experto. Este lavado con agua o fenol / agua debería continuarse hasta que la conductividad eléctrica baje por debajo de 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, preferentemente por debajo de 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La temperatura del lecho de catalizador inundado con agua o fenol / agua no debería superar 80 °C y no debería quedar por debajo de 45 °C; se prefieren temperaturas de lavado en el intervalo de desde 55 °C hasta 70 °C. El agua usada en particular en este lavado debería ser preferentemente un agua completamente desionizada.

Mediante un mayor contenido de agua en el lavado neutro se reduce la cantidad de lavado, pero aumenta el riesgo de dañar el intercambiador de iones. Por este motivo se requiere en este caso una gran precaución. Además, un mayor caudal de lavado reduce el tiempo requerido de la regeneración. En ambos casos el reactor se encuentra

disponible de nuevo más rápidamente para la producción.

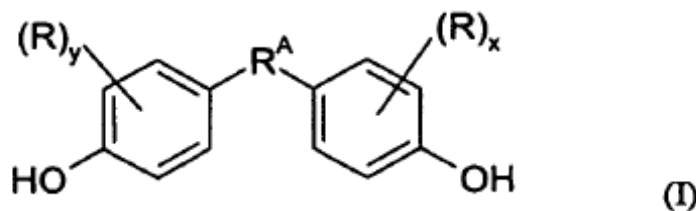
En una forma de realización preferida se activa el intercambiador de cationes así regenerado y limpiado para su uso como catalizador en la síntesis de bisfenol, retirándose del mismo por ejemplo el agua en su mayor parte. Esta deshidratación tiene lugar por ejemplo mediante lavado del lecho de catalizador con fenol puro hasta que el contenido de agua en el efluente de la solución de lavado fenólica pura del lecho de catalizador asciende a menos del 1 % en peso de agua.

Tras este acondicionamiento el intercambiador de cationes como catalizador se encuentra disponible de nuevo por ejemplo para la síntesis de bisfenol a partir de cetonas y fenoles. La actividad de un intercambiador de cationes como catalizador así regenerado es tal que el nivel de actividad del nuevo catalizador se restablece casi completamente. El intercambiador de cationes regenerado según el procedimiento según la invención muestra en el procedimiento de producción técnico una tasa de desactivación de catalizador que corresponde a la del nuevo catalizador.

Repitiendo dado el caso varias veces el procedimiento según la invención de la regeneración del catalizador puede aumentarse ligeramente la capacidad total del intercambiador de cationes. Sin embargo apenas puede observarse una influencia positiva adicional sobre la capacidad del catalizador.

La regeneración según la invención tiene lugar preferentemente en intercambiadores de iones en reactores de lecho fijo para reacciones de condensación, de manera especialmente preferente para la producción de bis(4-hidroxiaril)alcanos, de manera muy especialmente preferente para la producción de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A).

Bis(4-hidroxiaril)alcanos preferidos, que pueden obtenerse con el uso del intercambiador de iones como catalizador, son por ejemplo aquéllos de fórmula general (I),



en la que

R^A representa un resto alquilo C_1-C_{18} lineal o ramificado, preferentemente resto alquilenio C_1-C_6 , o un resto cicloalquilenio C_5-C_{18} , preferentemente un resto cicloalquilenio C_5-C_{12} ,

R independientemente entre sí representan un resto alquilo C_1-C_{18} lineal o ramificado, preferentemente resto alquilo C_1-C_6 , un resto cicloalquilo C_5-C_{18} , preferentemente un resto cicloalquilo C_5-C_{12} , un resto arilo C_6-C_{24} , preferentemente un resto arilo C_6-C_{12} , o un resto halógeno y

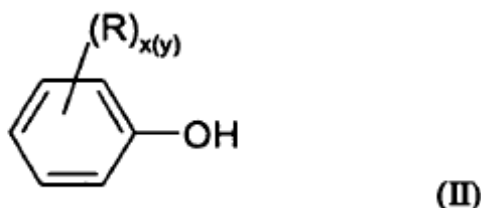
x e y independientemente entre sí representan 0 o un número entero de 1 a 4, preferentemente independientemente entre sí representan 0, 1 ó 2.

Bis(4-hidroxiaril)alcanos preferidos son 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A (BPA)), 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC).

Bis(4-hidroxiaril)alcanos preferidos son 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A (BPA)), 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC). Se prefiere muy especialmente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A).

Los bis(4-hidroxiaril)alcanos pueden obtenerse según procedimientos conocidos por el experto mediante reacción de mono-hidroxicompuestos aromáticos que no están sustituidos en la posición p, con cetonas, que presentan al menos un grupo alifático en la función carbonilo, en una reacción de condensación. A este respecto se obtiene preferentemente como producto intermedio un aducto del bis(4-hidroxiaril)alcano y del mono-hidroxicompuesto aromático usado como aducto, que a continuación se separa en el bis(4-hidroxiaril)alcano deseado y mono-hidroxicompuesto aromático.

Mono-hidroxicompuestos aromáticos adecuados son por ejemplo aquéllos de fórmula general (II),

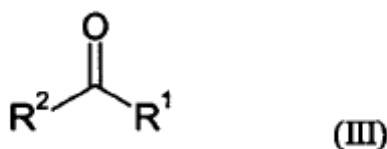


que no están sustituidos en la posición p y en la que,

R independientemente entre sí representa un resto alquilo C₁–C₁₈ lineal o ramificado, preferentemente resto alquilo C₁–C₆, un resto cicloalquilo C₅–C₁₈, preferentemente un resto cicloalquilo C₅–C₁₂, un resto arilo C₆–C₂₄, preferentemente un resto arilo C₆–C₁₂, o un resto halógeno y
 x o y representan 0 o un número entero de 1 a 4, preferentemente representan 0, 1 ó 2.

Ejemplos de mono-hidroxicompuestos aromáticos adecuados de fórmula general (II) son por ejemplo fenol, o- y m-cresol, 2,6-dimetilfenol, o-terc-butilfenol, 2-metil-6-terc-butilfenol, o-ciclohexilfenol, o-fenil-fenol, o-isopropilfenol, 2-metil-6-ciclopentilfenol, o- y m-clorofenol o 2,3,6-trimetilfenol. Se prefieren fenol, o- y m-cresol, 2, 6-dimetilfenol, o-terc-butilfenol y o-fenil-fenol, se prefiere muy especialmente fenol.

Cetonas adecuadas son por ejemplo aquéllas de fórmula general (III),



en la que

R¹ representa un resto alquilo C₁–C₁₈ lineal o ramificado, preferentemente resto alquilo C₁–C₆, y
 R² representa un resto alquilo C₁–C₁₈ lineal o ramificado, preferentemente resto alquilo C₁–C₆, o un resto arilo C₆–C₂₄, preferentemente un resto arilo C₆–C₁₂, o
 R¹ y R² juntos representan un resto alquileo C₄–C₁₈ lineal o ramificado, preferentemente resto alquileo C₄–C₁₂.

Ejemplos de cetonas adecuadas de fórmula general (III) son acetona, metiletilcetona, metilpropilcetona, metilisopropilcetona, dietilcetona, acetofenona, ciclohexanona, ciclopentanona, metil-, dimetil- y trimetilciclohexanonas, que pueden presentar también grupos metilo geminales, por ejemplo 3,3-dimetil-5-metilciclohexanona (hidroisoforona). Cetonas preferidas son acetona, acetofenona, ciclohexanona y sus grupos homólogos que portan grupos metilo, se prefiere especialmente acetona.

Alquilo C₁–C₆ representa por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, neo-pentilo, 1-etilpropilo, ciclohexilo, ciclopentilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo, alquilo C₁–C₁₈ además por ejemplo representa n-heptilo y n-octilo, pinaquilo, adamantilo, los mentilos isoméricos, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo o estearilo.

Alquileo C₁–C₆ o alquileo C₁–C₁₈ representa por ejemplo los grupos alquileo correspondientes a los grupos alquilo anteriores.

Cicloalquilo C₅–C₁₂ representa por ejemplo cilopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo o ciclododecilo.

Ejemplos de arilo C₆–C₂₄ o arilo C₆–C₁₂ son fenilo, o-, p-, m-tolilo, naftilo, fenantrenilo, antraceno o fluoroenilo.

Halógeno puede representar flúor, cloro, bromo o yodo, preferentemente representa flúor o cloro, especialmente preferentemente representa cloro.

Ejemplos:

La regeneración del catalizador se determinó por medio de tres criterios:

- actividad del catalizador
- capacidad total del intercambiador de cationes

- porcentaje de rotura de grano antes y después de la regeneración

Determinación de la actividad del catalizador:

La actividad del catalizador se determinó por medio de la conversión de acetona en un apilamiento de intercambiador de cationes con flujo continuo a una temperatura de 60 °C y el uso de un co-catalizador, un derivado de mercaptano.

Determinación de la capacidad total:

La capacidad total del intercambiador de cationes se determinó según la norma DIN 54403.

Determinación del porcentaje de rotura de grano:

El porcentaje de rotura de grano se determinó mediante análisis estadístico asistido por ordenador de las imágenes del microscopio óptico.

Ejemplo 1

280 g de intercambiador de cationes humedecido con fenol se lavaron con ayuda de fenol en la columna. "Intercambiador de cationes humedecido con fenol" describe un intercambiador de cationes cuyo contenido de agua se reduce mediante lavado con fenol, de modo que en el efluente del lavado de fenol se mide menos del 1 % en peso de agua. A continuación se evacuó el fenol sobrenadante y se templó la columna hasta 70 °C y se aplicó al apilamiento de intercambiador de cationes aproximadamente 1 BV de una mezcla de ácido sulfúrico al 5 % en fenol (95 %), de modo que el apilamiento de intercambiador de cationes estuviera completamente cubierto con la mezcla líquida. Al apilamiento de intercambiador de cationes se le aplicó una mezcla de 270 g de fenol y 15 g de ácido sulfúrico concentrado con un flujo de volumen de aproximadamente ¼ BV por hora, aumentándose de manera lineal el porcentaje de agua del ácido sulfúrico fenólico en el plazo de 4 h desde el 0 % en peso hasta el 1 % en peso. A continuación se aplicó al apilamiento de intercambiador de cationes una mezcla de 270 g de fenol, 3 g de agua y 15 g de ácido sulfúrico concentrado con un flujo de volumen de aproximadamente ¼ BV por hora, aumentándose de manera lineal el porcentaje de agua del ácido sulfúrico fenólico en el plazo de las 3 h siguientes desde el 1 % en peso hasta el 5 % en peso.

El lavado neutro posterior tuvo lugar con una mezcla de 95 partes de fenol y 5 partes de agua con un flujo de volumen de 0,7 BV por hora, aumentándose el porcentaje de agua de la solución de lavado en el plazo de 5 h hasta 3 partes de fenol y 1 parte de agua, y a continuación se lavó hasta que en el efluente del apilamiento de intercambiador de cationes se midió una conductividad < 20 µS/cm. La deshidratación del apilamiento de intercambiador de cationes tuvo lugar con fenol hasta un contenido de agua residual en el efluente del 1 %.

Ejemplo 2

280 g de intercambiador de cationes humedecido con fenol se lavaron con ayuda de fenol en la columna. A continuación se evacuó el fenol sobrenadante y se templó la columna hasta 70 °C y se aplicó al apilamiento de intercambiador de cationes aproximadamente 1 BV de una mezcla de ácido sulfúrico al 5 % en fenol (95 %), de modo que el apilamiento de intercambiador de cationes estuviera completamente cubierto con la mezcla líquida. Al apilamiento de intercambiador de cationes se aplicó una mezcla de 270 g de fenol y 15 g de ácido sulfúrico concentrado con un flujo de volumen de aproximadamente ¼ BV por hora, aumentándose el porcentaje de agua del ácido sulfúrico fenólico en el plazo de 4 h desde el 0 % en peso hasta el 1 % en peso. A continuación se aplicó al apilamiento de intercambiador de cationes una mezcla de 270 g de fenol, 3 g de agua y 15 g de ácido sulfúrico concentrado con un flujo de volumen de aproximadamente ¼ BV por hora, aumentándose el porcentaje de agua del ácido sulfúrico fenólico en el plazo de las 3 h siguientes desde el 1 % en peso hasta el 5 % en peso.

El lavado neutro posterior tuvo lugar con una mezcla de 95 partes de fenol y 5 partes de agua con un flujo de volumen de 0,7 BV por hora hasta que en el efluente del apilamiento de intercambiador de cationes se midió una conductividad < 20 µS/cm. La deshidratación del apilamiento de intercambiador de cationes tuvo lugar con fenol hasta un contenido de agua residual en el efluente del 1 %.

Ejemplo de comparación 3

280 g de intercambiador de cationes humedecido con fenol se lavaron con ayuda de fenol en la columna. A continuación se evacuó el fenol sobrenadante y se templó la columna hasta 70 °C. Al apilamiento de intercambiador de cationes se aplicó una mezcla de 540 g de fenol, 30 g de agua y 30 g de ácido sulfúrico concentrado con un flujo de volumen de ¼ BV por hora. El lavado neutro posterior tuvo lugar con una mezcla de 3 partes de fenol y 1 parte de agua con un flujo de volumen de 0,7 BV por hora hasta que en el efluente del apilamiento de intercambiador de cationes se midió una conductividad < 20 µS/cm. La deshidratación del apilamiento de intercambiador de cationes tuvo lugar con fenol hasta un contenido de agua residual en el efluente del 1 %.

Ejemplo de comparación 4

5 280 g de intercambiador de cationes humedecido con fenol se lavaron con ayuda de fenol en la columna. A continuación se evacuó el fenol sobrenadante y se templó la columna hasta 70 °C. Al apilamiento de intercambiador de cationes se aplicó en cada caso tres veces una mezcla de 540 g de fenol, 30 g de agua y 30 g de ácido sulfúrico concentrado con un flujo de volumen de ¼ BV por hora.

El lavado neutro posterior tuvo lugar con una mezcla de 3 partes de fenol y 1 parte de agua con un flujo de volumen de 0,7 BV por hora hasta que en el efluente del apilamiento de intercambiador de cationes se midió una conductividad < 20 µS/cm. La deshidratación del apilamiento de intercambiador de cationes tuvo lugar con fenol hasta un contenido de agua residual en el efluente del 1 %.

10 **Ejemplo de comparación 5**

280 g de intercambiador de cationes humedecido con fenol se lavaron con ayuda de fenol en la columna. A continuación se evacuó el fenol sobrenadante y se templó la columna hasta 70 °C. Al apilamiento de intercambiador de cationes se aplicó una mezcla de 570 g de fenol y 30 g de ácido sulfúrico concentrado con un flujo de volumen de ¼ BV por hora.

15 El lavado neutro posterior tuvo lugar con una mezcla de 96 partes de fenol y 4 partes de agua con un flujo de volumen de 0,7 BV por hora hasta que en el efluente del apilamiento de intercambiador de cationes se midió una conductividad < 20 µS/cm. La deshidratación del apilamiento de intercambiador de cationes tuvo lugar con fenol hasta un contenido de agua residual en el efluente del 1 %.

Ejemplo de comparación 6

20 280 g de intercambiador de cationes humedecido con fenol se lavaron con ayuda de fenol en la columna. A continuación se evacuó el fenol sobrenadante y se templó la columna hasta 70 °C. Al apilamiento de intercambiador de cationes se aplicó una mezcla de 540 g de fenol, 30 g de agua y 30 g de ácido sulfúrico concentrado con un flujo de volumen de ¼ BV por hora.

25 El lavado neutro posterior tuvo lugar con una mezcla de 3 partes de fenol y 1 parte de agua con un flujo de volumen de 0,7 BV por hora hasta que en el efluente del apilamiento de intercambiador de cationes se midió una conductividad < 20 µS/cm. La deshidratación del apilamiento de intercambiador de cationes tuvo lugar con fenol hasta un contenido de agua residual en el efluente del 1 %.

Ejemplo de comparación 7

30 280 g de intercambiador de cationes humedecido con fenol se lavaron con ayuda de fenol en la columna. A continuación se evacuó el fenol sobrenadante y se templó la columna hasta 70 °C. Al apilamiento de intercambiador de cationes se aplicó una mezcla de 540 g de fenol, 30 g de agua y 30 g de ácido sulfúrico concentrado con un flujo de volumen de ¼ BV por hora.

35 El lavado neutro posterior tuvo lugar con una mezcla de 95 partes de fenol y 5 partes de agua con un flujo de volumen de 0,7 BV por hora hasta que en el efluente del apilamiento de intercambiador de cationes se midió una conductividad < 20 µS/cm. La deshidratación del apilamiento de intercambiador de cationes tuvo lugar con fenol hasta un contenido de agua residual en el efluente del 1 %.

Ejemplo de comparación 8

40 280 g de intercambiador de cationes humedecido con fenol se lavaron con ayuda de fenol en la columna. A continuación se evacuó completamente el fenol, se aplicó al apilamiento de intercambiador de cationes una mezcla de 270 g de fenol, 15 g de agua y 15 g de ácido sulfúrico concentrado y se templó la columna hasta 70 °C. A continuación al apilamiento de intercambiador de cationes se aplicó una mezcla de 270 g de fenol, 15 g de agua y 15 g de ácido sulfúrico concentrado con un flujo de volumen de ¼ BV por hora. El lavado neutro posterior tuvo lugar con una mezcla de 95 partes de fenol y 5 partes de agua con un flujo de volumen de 0,7 BV por hora hasta que en el efluente del apilamiento de intercambiador de cationes se midió una conductividad < 20 µS/cm. La deshidratación del apilamiento de intercambiador de cationes tuvo lugar con fenol hasta un contenido de agua residual en el efluente del 1 %.

Ejemplo 9

50 El intercambiador de cationes regenerado según el procedimiento según la invención según el ejemplo 1 se sometió a prueba en una prueba de larga duración de más de 3600 h a una temperatura de 60 °C en apilamiento de intercambiador de cationes con circulación. La tasa de desactivación baja determinada corresponde al nuevo intercambiador de cationes.

Ejemplo	Conversión de acetona antes de la regeneración	Conversión de acetona tras la regeneración	Capacidad total antes de la regeneración	Capacidad total tras la regeneración	Porcentaje de rotura Delta	Tiempo total de la regeneración
	[%]	[%]	[mol / kg]	[mol / kg]	[%]	[h]
1	62,7	84,5	3,8	4,38	27	41
2	62,7	84,3	3,8	4,35	23	47
3*	62,7	84,8	3,8	4,4	47	43
4*	62,7	84,0	3,8	4,4		59
5*	58,4	66,9	3,28	3,64		54
6*					47	43
7*					34,5	48
8*	62,7	83,7	3,2	4,3		43
* Ejemplo de comparación						

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de regeneración para intercambiadores de cationes ácidos desactivados o parcialmente desactivados mediante lavado de un catalizador de intercambiador de iones puesto fuera de funcionamiento con una mezcla de fenol y ácido, aumentándose en gradiente el contenido de agua en la mezcla de fenol-ácido usada para el lavado del catalizador de intercambiador de iones, comprendiendo el procedimiento de regeneración al menos las siguientes etapas:
 - a) lavar un catalizador de intercambiador de iones puesto fuera de funcionamiento con una mezcla de fenol y ácido, siendo el contenido de ácido en la mezcla de fenol-ácido inferior al 10 % en peso y superior al 0 % en peso, yendo la temperatura en el lecho de reactor inundado con la mezcla de fenol-ácido a este respecto desde 45 °C hasta 90 °C, ascendiendo la cantidad de mezcla de fenol-ácido de 1 a 4 volúmenes de lecho (BV), de manera correspondiente al lecho de catalizador de intercambiador de iones en el reactor
 - b) aumentar en gradiente el contenido de agua en la mezcla de fenol-ácido usada para el lavado del catalizador de intercambiador de iones desde el 0 % en peso de agua hasta el 1 % en peso de agua, ascendiendo el volumen total de esta mezcla como solución de lavado a de 0,25 a 4 BV, y aumentar en gradiente el contenido de agua en la mezcla de fenol-ácido usada para el lavado del catalizador de intercambiador de iones desde el 1 % en peso de agua hasta el 5 % en peso de agua, ascendiendo el volumen total de esta mezcla como solución de lavado a de 0,25 a 4 BV
 - c) lavar el catalizador de intercambiador de iones con una mezcla de fenol y agua, que contiene del 5 – 25 % en peso de agua, hasta que la conductividad eléctrica de la solución de lavado es inferior a 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$
 - d) deshidratar el catalizador de intercambiador de iones así lavado con fenol puro hasta que el contenido de agua residual en el fenol de lavado es inferior al 1 % en peso.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la etapa a) el contenido de ácido en la mezcla de fenol-ácido es desde el 1 hasta el 5 % en peso.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** en la etapa a) la temperatura en el lecho de reactor inundado con la mezcla de fenol-ácido va desde 60 °C hasta 70 °C.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en la etapa a) la cantidad de mezcla de fenol-ácido asciende a 2 volúmenes de lecho.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** en la etapa c) el lavado del catalizador de intercambiador de iones tiene lugar hasta que la conductividad eléctrica de la solución de lavado es inferior a 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el proceso de regeneración tiene lugar en el reactor.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se usan uno o varios ácidos de Brönstedt, con un valor pKs inferior a 3.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** se usan ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido perclórico, o ácidos sulfónicos aromáticos, ácidos carboxílicos halogenados, ácido cloroacético o ácido trifluoroacético, ácido pícrico, o ácido cítrico o mezclas de los mismos.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los ácidos en fenol no superan el 20 % en moles con respecto a la mezcla de fenol y ácido.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado porque** las concentraciones de ácido en fenol se encuentran en del 5 al 10 % en moles con respecto a la mezcla.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado porque** las concentraciones de ácido se encuentran en del 1 al 5 % en moles con respecto a la mezcla.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el catalizador que va a regenerarse se usó para la síntesis de bisfenol.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el catalizador regenerado se usa en la síntesis de bisfenol.