

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 496 977**

51 Int. Cl.:

C07C 41/03 (2006.01)

C07C 43/205 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2008 E 08859220 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.08.2014 EP 2231571**

54 Título: **Proceso para la producción continua de éter de glicol fenólico de alta pureza**

30 Prioridad:

12.12.2007 US 13108 P

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

22.09.2014

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674 , US**

72 Inventor/es:

**TIRTOWIDJOJO, MAX y
DAUGS, EDWARD D.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 496 977 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

Proceso para la producción continua de éter de glicol fenólico de alta pureza

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a éteres de glicol fenólicos. En un aspecto, la invención se refiere a un proceso continuo para la fabricación de éter de glicol fenólico usando un catalizador de base dispersado de forma homogénea en un exceso de un compuesto fenólico usando una combinación de reactores isotermos y adiabáticos o zonas de reactor. En otro aspecto, la invención se refiere a un proceso para ajustar la proporción en peso de éter de glicol mono-/di-fenólico por medio del ajuste de la concentración de catalizador.

Antecedentes de la invención

10 La fabricación de éteres de glicol fenólicos (también conocidos como éteres de glicol fenólicos de alquileo), por ejemplo, éter fenílico de propilen glicol (PPh) y/o éter fenílico de etilen glicol (EPh) se conoce bien y se ha llevado a la práctica. El documento US-B- 2.852.566 muestra un proceso semi-discontinuo que usa una resina de intercambio iónico como catalizador heterogéneo que contiene grupos de hidróxido de amonio cuaternarios. El documento US-B-
15 3.642.911 describe un sistema de reacción por lotes para preparar fenoxietanol usando un exceso de óxido de etileno en presencia de urea como catalizador. El documento US-B-3.525.773 describe un proceso similar al del documento US-B-3.642.911 excepto que su proceso usa amoníaco o una amida como catalizador. Otras consideraciones similares incluyen el documento US-B-3.644.534, el documento 3.364.267 y 3.354.227 y el documento US-A-2004/0181099. En particular el documento US-A-2004/0181099 describe la preparación de éteres de glicol fenólicos en un proceso continuo haciendo reaccionar un fenol con óxido de alquileo en ausencia
20 sustancial de agua usando una resina de intercambio iónico como catalizador. El documento US-A-3.935.279 muestra un método para producir éteres de etilen glicol haciendo reaccionar óxido de etileno con alcoholes alifáticos.

Un proceso común para preparar éteres de glicol fenólico, por ejemplo, PPh y/o EPh, es un proceso por lotes en el que se hace reaccionar óxido de propileno (PO) y/o óxido de etileno (EO) con fenol en presencia de hidróxido de sodio (NaOH) que sirve como catalizador. Se añaden los óxidos de forma continua en una mezcla de fenol y
25 catalizador de NaOH hasta que la cantidad de fenol residual en el efluente del reactor sea menor de 100 partes por millón (ppm). Con el fin de lograr una concentración baja de óxido (menos de (<) 15 ppm de EO y < 400 ppm de PO) en el efluente del reactor, se requiere un tiempo de residencia largo (por ejemplo, mayor de 10 horas) para completar la conversión de óxido y esto, a su vez, confiere una baja capacidad (es decir, una tasa de producción baja) al proceso. Además, el tiempo de residencia largo y la proporción en peso de óxido con respecto a fenol ligeramente (por ejemplo, un óxido de exceso de 5 %) mayor de 1 empleada para minimizar el fenol que no reacciona y el óxido es tal que se produce una cantidad significativa de productos homólogos superiores, por ejemplo, éter fenílico de dipropilen glicol, y otras impurezas. Esto, a su vez, requiere un esfuerzo de destilación significativo para purificar el EPh y PPh incluso si se neutraliza el efluente de reactor con un ácido, por ejemplo, ácido fosfórico, para retirar el catalizador de NaOH con el fin de evitar una reacción adicional. Además, la filtración
30 de la sal resultante, es decir, fosfato de sodio, requiere una operación intensiva.

En esos casos en los cuales se desea una cantidad significativa de homólogo superior, por ejemplo, éter fenílico de dietilen o trietilen glicol, la práctica convencional consiste en reciclar el mono-producto de forma adicional con los óxidos para generar los productos de homólogo superior deseados (en particular el di-producto). No obstante, esto reduce la productividad del proceso ya que se requiere un volumen de reactor más elevado para acomodar el tiempo
40 de reacción más largo, o se requiere una inversión de capital más elevada para permitir el reciclaje de los mono-productos. Además, mientras una unidad de secado de fenol sencilla puede resultar suficiente para la generación de los mono-productos, normalmente se requiere una operación más intensa, por ejemplo, dos o más unidades de secado de fenol en serie, para retirar agua del reciclaje de fenol con el fin de obtener la pureza deseada en la formación de glicol.

45 Por consiguiente, de interés para los fabricantes de EPh y PPh es un proceso alternativo, idealmente un proceso continuo, que elimine la necesidad de neutralización del catalizador, filtración de sal, y el tiempo de residencia largo mientras, al mismo tiempo, se mejore la selectividad, y además de la calidad del producto. También resulta de interés la capacidad para afectar a la proporción de mono-/di-producto que tiene para reciclar el mono-producto.

Compendio de la invención

50 En una realización, la invención es la producción continua de éter de glicol fenólico por medio de un proceso que comprende las etapas de (A) poner en contacto en condiciones reactivas isotermas en un primer reactor o zona de reacción un óxido de alquileo, por ejemplo, óxido de etileno o propileno, con (i) un exceso molar estequiométrico de un compuesto fenólico, por ejemplo, un fenol y (ii) una cantidad catalítica de una base, por ejemplo, hidróxido de sodio o potasio, dispersado de forma homogénea por todo el compuesto fenólico, para formar un primer intermedio de producto de éter de glicol fenólico, (B) transferir el primer intermedio de producto de éter de glicol fenólico a un
55 segundo reactor o zona de reacción, y (C) someter el primer intermedio de producto de éter de glicol fenólico a condiciones reactivas adiabáticas en el segundo reactor o zona de reacción para formar un segundo intermedio de producto de éter de glicol fenólico que comprende éter de glicol fenólico, compuesto fenólico que no ha reaccionado,

- 5 catalizador, agua y glicoles de sub-producto. Dentro del primer reactor o zona de reacción operada en condiciones reactivas isotermas, se convierte una mayoría del óxido en el primer intermedio de producto de éter de glicol fenólico. Dentro del segundo reactor o zona de reacción operada en condiciones reactivas adiabáticas, se convierte el resto del óxido para formar el segundo intermedio de producto de éter de glicol fenólico. Aparte de la pequeña cantidad de agua usada para disolver el catalizador o la introducida en forma de impureza o generada como sub-producto, el proceso es no acuoso.
- 10 En una realización, el proceso de la invención además comprende la etapa de (D) transferir el segundo intermedio de producto de éter de glicol fenólico desde el segundo reactor o zona de reacción hasta una estación o zona de separación, por ejemplo, una columna de destilación, en la cual se separan el compuesto fenólico que no ha reaccionado y el agua y se recuperan a partir del segundo intermedio de producto de éter de glicol fenólico para formar una corriente fenólica recuperada que comprende el compuesto fenólico que no ha reaccionado y agua.
- 15 En una realización, el proceso de la invención además comprende la etapa de (E) transferir la corriente fenólica recuperada a una estación de secado, por ejemplo, una columna de destilación operada a una temperatura y presión que permiten la separación de agua (el componente o aspecto ligero) del fenol (el componente o aspecto pesado). En esta estación, se retira el agua de la corriente fenólica recuperada para formar una corriente fenólica de reciclaje que comprende el compuesto fenólico que no ha reaccionado y catalizador. Aunque no se retira toda el agua en esta etapa, se retira agua suficiente para evitar la acumulación de agua y esto, a su vez, reduce la producción de glicoles que son impurezas en el producto de éter de glicol fenólico.
- 20 En una realización, el proceso de la invención además comprende la etapa de (F) transferir la corriente fenólica de reciclaje al primer reactor o zona de reacción. En una variación de esta realización, se mezcla la corriente fenólica de reciclaje con compuesto fenólico nuevo y/o catalizador, antes de la transferencia al primer reactor o zona de reacción.
- 25 En una realización, se reduce la acumulación de impurezas de glicol por medio de la retirada de agua de la corriente de reciclaje de fenol en una columna de retirada de agua. La pureza del producto se mejora de forma adicional retirando el producto de la sección de pasteurización de una segunda columna de destilación con el fin de reducir la impureza de fenol y/o alimentar el catalizador al interior de la corriente de reciclaje de fenol antes de que la corriente penetre en la columna de secado y purgar el mono-etilen glicol (MEG) y otras impurezas ligeras que contienen la corriente de fenol en el destilado de la segunda columna de separación.
- 30 La invención elimina la necesidad de neutralización de catalizador y filtración de sal y esto, a su vez, proporciona la opción de reciclar el catalizador y reducir los costes de operación. Además, la elevada proporción de compuesto fenólico con respecto a óxido que se usa en este proceso proporciona una elevada selectividad al éter de glicol fenólico deseado, por ejemplo, EPh y/o PPh, y esto simplifica el proceso de purificación. La invención también elimina la necesidad de reciclaje de mono-producto en aquellos casos en los cuales se desea una menor proporción en peso de mono-/di-producto.
- 35 **Breve descripción del dibujo**
- La Figura 1A es un diagrama de flujo para la fabricación de éter fenólico de propilen glicol que emplea una cantidad relativamente pequeña de catalizador homogéneo y que favorece una proporción relativamente baja de mono-/di-producto.
- 40 La Figura 1B es un diagrama de flujo para la fabricación de éter fenólico de propilen glicol que emplea una cantidad relativamente grande de catalizador homogéneo básico y que favorece una proporción relativamente elevada de mono-/di-producto con la opción de usar la retirada de catalizador o un esquema de neutralización.
- La Figura 2 es un gráfico que presenta el trascurso de reacción de fenol, óxido de etileno y catalizador de ácido trifluoro acético del Ejemplo 2.
- 45 La Figura 3 es un gráfico que presenta el trascurso de reacción de fenol y óxido de etileno sin catalizador del Ejemplo 3.
- La Figura 4 es un gráfico que presenta el trascurso de reacción de fenol, óxido de etileno y catalizador de hidróxido de sodio del Ejemplo 4.
- La Figura 5 es un gráfico que presenta el trascurso de reacción de fenol, óxido de etileno y catalizador de hidróxido de sodio del Ejemplo 5.
- 50 La Figura 6 es un gráfico que presenta el trascurso de reacción de fenol y óxido de propileno sin un catalizador del Ejemplo 6.
- La Figura 7 es un gráfico que presenta el progreso de reacción de fenol, óxido de propileno y catalizador de hidróxido de sodio acuoso del Ejemplo 7.

La Figura 8 es un gráfico que muestra el trascurso de reacción de fenol, óxido de propileno y catalizador de hidróxido de sodio acuoso del Ejemplo 8.

Descripción de la realización preferida

5 Los intervalos numéricos en esta descripción son aproximados, y por lo tanto pueden incluir valores fuera del intervalo a menos que se indique otra cosa. Los intervalos numéricos incluyen todos los valores desde el valor más bajo hasta el valor más alto e incluyendo dichos valores, en incrementos de una unidad, siempre que haya una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor más bajo y cualquier valor más alto. A modo de ejemplo, si una propiedad de composición, física u otra, tal como por ejemplo, el peso molecular, la viscosidad, el índice en masa fundida, etc, es de 100 a 1.000, se pretende que todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc.,
10 y los sub-intervalos, tales como de 100 a 144, de 155 a 170, de 197 a 200, etc, queden enumerados de forma expresa. Para intervalos que contienen valores que son menores que uno o que contienen números fraccionarios mayores que uno (por ejemplo, 1,1, 1,5, etc.), se considera que una unidad es 0. Para intervalos que contienen números de un solo dígito menores de 10 (por ejemplo, 1 a 5), se considera típicamente que una unidad es 0,1. Estos son sólo ejemplos de lo que se pretende específicamente, y se tiene que considerar que todas las combinaciones posibles de valores numéricos entre el valor inferior y el valor superior enumerado se indican expresamente en esta descripción. Se proporcionan los intervalos numéricos dentro de la presente divulgación para, entre otras cosas, la cantidad relativa de óxido con respecto a fenol, la cantidad relativa de catalizador en la masa de reacción, y varios parámetros de temperatura y otros parámetros de proceso.

20 La "cantidad catalítica" significa la cantidad necesaria para favorecer la reacción de un compuesto fenólico y óxido de alquileno en condiciones de reacción con el fin de formar un éter de glicol a un nivel detectable, preferentemente a un nivel comercialmente aceptable. Si se usa el catalizador, entonces normalmente, el cantidad mínima de catalizador es de al menos 100 partes por millón (ppm).

25 El "catalizador homogéneo" y los términos similares significan un catalizador que se dispersa, preferentemente de manera uniforme, por todo el compuesto fenólico o la masa de reacción al contrario, por ejemplo, de un catalizador unido a una resina de intercambio iónico o un catalizador de lecho fijo.

El "catalizador homogéneo básico" y expresiones similares significa un catalizador homogéneo que, en disolución acuosa, tiene un pH mayor que 7.

El "catalizador homogéneo ácido" y expresiones similares significa un catalizador homogéneo que, en disolución acuosa, tiene un pH menor que 7.

30 "Condiciones de reacción isoterma", "reactor isoterma", "zona de reacción isoterma", "reacción isoterma" y expresiones similares significan condiciones de reacción en las cuales la temperatura se mantiene constante, o la temperatura del reactor o zona se mantiene constante, o transcurre una reacción química hasta su finalización a una temperatura, es decir, no se requiere un cambio de temperatura para que la reacción continúe hasta la finalización.

35 "Condiciones reactivas adiabáticas", "reactor adiabático", "zona de reacción adiabática", "reacción adiabática" y expresiones similares significan condiciones reactivas, o una zona de reacción, o una reacción en la cual tiene lugar una escasa, si que existe alguna, pérdida o ganancia de calor a partir de fuentes externas.

40 "Primer intermedio de éter de glicol fenólico" y expresiones similares significan el producto que se genera a partir de la reacción de un compuesto fenólico con óxido de alquileno en un reactor isoterma o zona de reacción. Este producto incluye no solo un éter de glicol fenólico, sino también un catalizador, un compuesto fenólico que no ha reaccionado y óxido de alquileno, agua y sub-productos.

45 "Segundo intermedio de producto de éter de glicol fenólico" y expresiones similares significan el producto que se genera a partir de la reacción de un compuesto fenólico con un óxido de alquileno en un reactor adiabático o zona de reacción. Este producto incluye todos los componentes del primer intermedio del producto de éter de glicol fenólico pero en diferentes proporciones de composición, por ejemplo, contiene más éter de glicol fenólico y menos óxido de alquileno que no ha reaccionado y compuesto fenólico.

50 "Masa de reacción", "sistema de reacción" y expresiones similares significan la combinación de materiales necesarios o complementarios a la reacción, normalmente, en condiciones reactivas. Dependiendo del momento en el tiempo en el cual se caracterice la masa de reacción, contendrá o puede contener los reaccionantes, el catalizador, el disolvente, los productos, los subproductos y las impurezas. La masa de reacción típica que forma una parte de la presente invención una vez que la reacción ha comenzado incluye óxido de alquileno que no ha reaccionado y un compuesto fenólico, un hidróxido de metal alcalino, un éter de glicol fenólico y glicoles de subproducto y agua.

55 El "proceso no acuoso" y expresiones similares significan en el contexto de la presente invención que la masa de reacción contiene poca agua, si es que contiene algo. En el proceso de la presente invención, el único agua introducido de manera intencionada en la masa de reacción es la necesaria para disolver y contribuir a la dispersión del catalizador. Cualquier otro agua presente es bien un subproducto de la química de reacción o una impureza

asociada a uno de los reaccionantes. La cantidad total de agua en el segundo intermedio del producto de éter de glicol fenólico normalmente no supera 1 % en peso, preferentemente no supera 0,5 % en peso y más preferentemente no supera 500 ppm basado en el peso del segundo intermedio de producto de éter de glicol fenólico.

- 5 El "proceso continuo" y expresiones similares significan que el proceso se opera en estado estacionario, es decir, se alimentan los reaccionantes al reactor o zona de reacción a una tasa sustancialmente en equilibrio con la tasa de producto que se retira del reactor o zona de reacción, de manera que la masa de reacción en el reactor o zona de reacción sea relativamente constante en volumen y composición. El proceso continuo no incluye un proceso por lotes o semi-discontinuo, caracterizándose el primero por un agotamiento de los reaccionantes y un desarrollo de
10 producto con el tiempo, y caracterizándose el último normalmente por una adición no equilibrada de reaccionante y la retirada de producto con el tiempo.

Los fenoles, en ocasiones denominados fenólicos, son una clase de compuestos orgánicos que consisten en un grupo hidroxilo (-OH) unido a un grupo de hidrocarburo aromático. El más simple de la clase es fenol (C₆H₅OH). Los compuestos fenólicos que se pueden usar en la práctica de la presente invención son normalmente monovalentes e incluyen fenol; fenoles que tienen un sustituyente hidrocarburo tal como o-, m- o p-cresol, o-, m- o p-etilfenol, o-, m- o p-t-butilfenol, o-, m- o p-octilfenol, 2,3-xilenol, 2,6-xilenol, 3,4-xilenol, 3,5-xilenol, 2,4-di-terbutilfenol; fenoles que tienen un grupo sustituyente aromático o un anillo aromático por ejemplo, o-, m- o p-fenilfenol, p-
15 alfa-cumilfenol y 4-fenoxi-fenol; fenoles que tienen un grupo aldehído tal como o-, m- o p-hidroxibenzaldehído; fenoles que tienen un grupo con un enlace éter tal como guaiacol y guaetol; fenoles que tienen un sustituyente tal como un grupo hidroxilo con una propiedad inherente a alcohol (en lo sucesivo, denominado "grupo hidroxilo alcohólico") por ejemplo, un alcohol p-hidroxifenílico; fenoles que tienen un grupo sustituyente con un enlace éster tal como éster metílico p-hidroxi benzoico, metílico de ácido p-hidroxifenilacético, y heptilparabeno; y fenoles que tienen un grupo halógeno tal como 2,4,6-triclorofenol. Entre estos, se prefieren fenol y cresol. Estos fenoles se pueden usar solos o en combinación con otro.

- 25 Los óxidos de alquileo (también conocidos como epóxidos) que se pueden usar en la práctica de la invención incluyen óxidos de etileno, óxido de propileno, óxidos de isobutileno, óxidos de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno y óxido de pentileno; óxidos de alquileo aromáticos tal como óxido de estileno; y óxido de ciclohexano. Estos óxidos de alquileo se pueden usar solos o en cualquier combinación de unos con otros. Entre los compuestos de óxido de alquileo, se prefieren los óxidos de alquileo alifáticos que tienen de 2 a 4 átomos de carbono tales como óxidos de alquileo, óxido de propileno, óxido de isobutileno y óxido de 2,3-butileno. Aunque normalmente se añade óxido de alquileo en forma de líquido, se puede añadir en forma de gas.

Aunque el catalizador usado en la práctica de la presente invención puede ser cualquier ácido o base apropiada, por ejemplo, un ácido de Lewis o base, preferentemente el catalizador es una base. Los materiales eficaces para la generación del catalizador incluyen metales alcalinos, hidróxidos alcalinos y carbonatos, los hidróxidos de metal alcalino térreo, hidróxido de tetra-alquil amonio y bases orgánicas (por ejemplo, piridina, trimetil amina e imidazol). Los catalizadores preferidos son hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. El catalizador se puede añadir puro, normalmente disuelto en una pequeña cantidad de agua, o se puede formar in situ. El catalizador se usa de manera homogénea, es decir, se dispersa, preferentemente de manera uniforme, a través de la masa de reacción. Normalmente, el catalizador se mezcla con el compuesto fenólico antes de mezclar el compuesto fenólico con el
35 óxido de alquileo.

En el proceso de la presente invención, el compuesto fenólico, el óxido de alquileo y el catalizador se alimentan de forma continua de cualquier manera convencional a un reactor isoterma o la zona isoterma de un reactor de multi-zona. El compuesto fenólico se añade en exceso con respecto al óxido de alquileo y como se ha comentado anteriormente, con frecuencia el catalizador se pre-mezcla con el compuesto fenólico, por ejemplo, como parte de una corriente de reciclaje fenólica, antes de mezclar el óxido de alquileo con el compuesto fenólico, etc. El tamaño de la cantidad de exceso de compuesto fenólico puede variar y varía con la operación deseada del proceso y de la mezcla de producto. Normalmente, cuanto más fenol se encuentra presente, más rápido transcurre la reacción y menos sub-productos se forman. No obstante, cuanto más fenol esté presente más energía se requiere para operar las torres de destilación o se requiere otro equipo de separación para recuperar y reciclar el fenol que no ha reaccionado a partir del producto. Normalmente, el compuesto fenólico está presente en un exceso molar estequiométrico que varía de una cantidad tan pequeña como 0,5 % a una cantidad tan grande como 100 % o incluso 200 %.

El compuesto fenólico, el óxido de alquileo y el catalizador se ponen en contacto uno con otro en el reactor o zona isoterma en condiciones reactivas isotermas. Estas condiciones incluyen una temperatura entre temperatura ambiente (por ejemplo, 23 °C) y 200 °C, preferentemente entre 100 °C y 180 °C, y más preferentemente entre 120 °C y 170 °C, y una presión entre 8.000 y 50.000 milímetros de mercurio a 0 °C (mm de Hg, o entre 1,067 y 6,667 megaPascal (MPa)), preferentemente entre 20.000 y 40.000 mm de Hg (de 2,667 a 5,333 MPa) y más preferentemente entre 25.000 y 35.000 mm de Hg (3,333 y 4,666 MPa). La masa de reacción en el reactor o zona isoterma está esencialmente libre de agua excepto la que se usa para disolver el catalizador o la que se forma en forma de sub-producto o se introduce como impureza, y se somete a agitación por cualquier medio convencional, por ejemplo, agitación magnética, flujo turbulento, etc. La masa de reacción es residente en el reactor o zona
60

isoterma hasta que una mayoría del óxido de alquileo se convierte, formando de este modo un primer intermedio de producto de éter de glicol fenólico, y posteriormente se transfiere este producto gracias a cualquier medio a un reactor o zona adiabática en la cual se convierte esencialmente todo el óxido de alquileo restante para formar el segundo intermedio de producto de éter de glicol fenólico. Las zonas de reacción isotermas y adiabáticas pueden ser reactores que están separados y son distintos uno de otro y simplemente están conectados en serie, o pueden ser zonas dentro de un reactor individual. Por ejemplo, un reactor isoterma puede ser un reactor con bobinas que consiste en múltiples bobinas paralelas en espiral de número variable (por ejemplo, 2-4 bobinas) dentro de un baño de ebullición, todo ello presente en una cubierta metálica. El calor de reacción se retira por medio del agua de ebullición sobre el lado de la cubierta de las bobinas al tiempo que tiene lugar el proceso reactivo dentro de las propias bobinas. La sección adiabática puede ser simplemente un volumen diseñado (tanto si es una tubería aislada como si es un recipiente de proceso aislado) para proporcionar la residencia suficiente para la conversión completa de óxido. La temperatura de la primera zona de reacción puede ser diferente, y es normalmente menor que la temperatura de la segunda zona de reacción. Esta diferencia de temperatura es normalmente de 0 a 40, más normalmente entre 0 y 20 e incluso más normalmente entre 0 y 10 °C. Aparte de esta diferencia de temperatura, las condiciones reactivas adiabáticas del reactor o zona adiabática son esencialmente las mismas que las condiciones reactivas isotermas del reactor o zona isoterma. La temperatura del primer intermedio del producto de éter de glicol fenólico normalmente se puede ajustar a la temperatura de la zona o reactor adiabático haciendo pasar a través de uno o más intercambiadores de calor a medida que se mueve a partir de la zona o reactor isoterma hasta la zona o reactor adiabático.

Una vez que la conversión del óxido de alquileo en el reactor o zona de reacción adiabática es completa, se descarga el segundo intermedio de producto de éter de glicol fenólico y se somete a una operación de purificación. Debido a que el compuesto fenólico que no ha reaccionado está presente en un exceso grande, su recuperación y reciclaje son importantes para la rentabilidad del proceso global. Por consiguiente, el segundo intermedio de producto de éter de glicol fenólico normalmente se transfiere a una estación o zona de separación, por ejemplo, una primera columna de destilación, en la cual se recuperan el compuesto fenólico que no ha reaccionado, el catalizador y agua y se transfiere el resto de segundo intermedio de producto de éter de glicol fenólico a una o más columnas de destilación adicionales en las cuales se recupera el éter de glicol fenólico con elevada pureza, normalmente más de 95, preferentemente más de 99 y más preferentemente más de 99,5 % en peso de pureza. En la segunda columna (y en las columnas adicionales, si se usan), se recupera el éter de glicol fenólico purificado como corriente de extracción secundaria, y se envía de nuevo la corriente de cabecera que contiene el resto de la corriente a la primera columna con el fin de recuperar el compuesto fenólico que no ha reaccionado adicional no recuperado durante el primer paso.

El compuesto fenólico recuperado y la corriente de agua residual procedentes de la primera columna de destilación se transfieren normalmente a una estación de secado en la cual se someten a una operación de secado. Un ejemplo de estación de secado es una columna de destilación de multi-etapa en la cual se separa físicamente el agua (el componente más ligero) del fenol (el componente más pesado) por medio del ajuste del perfil de temperatura y presión en la columna. Se puede añadir fenol nuevo y/o catalizador antes de secar la columna para retirar cualquier agua presente en estos materiales. La mezcla resultante de fenol y catalizador se retira y se envía de nuevo al sistema de reactor. Se pueden usar otros métodos de secado que incluyen tamiz-molar, desecador y membrana.

El proceso de la presente invención es particularmente útil para la producción de EPh y/o PPh a partir de fenol, etileno y/o óxido de propileno, y catalizador de hidróxido de sodio o potasio. Por medio del uso de un gran exceso de fenol, se forma selectivamente una cantidad mínima, si es que se forma algo, de agua y catalizador homogéneo, EPh y PPh, con una producción mínima de sub-productos de glicol.

Una evidencia de la presente realización de la presente invención es la producción de un proceso continuo, esencialmente no acuoso de éter de glicol de fenólico de alta pureza. Las evidencias adicionales incluyen el uso de un exceso de compuesto fenólico y un catalizador homogéneo, y llevar a cabo el primer proceso en un reactor o zona de reacción isoterma y posteriormente en una zona de reacción o reactor adiabático. Las evidencias adicionales son la recuperación, secado y reciclaje del compuesto fenólico que no ha reaccionado.

En la realización en la cual la proporción en peso de mono-/di-producto se ve afectada por medio del ajuste de la basicidad del sistema de reacción por medio de la adición o sustracción de un catalizador homogéneo ácido o básico, la cantidad de catalizador que se añade varía con el grado al cual se tiene que ajustar la proporción en peso de mono-/di-producto. Cuando más básico sea el catalizador añadido, menos producto se forma y, de este modo, más elevada es la proporción en peso. Normalmente, la cantidad de catalizador varía de uno a 4.000 ppm. A medida que la cantidad de catalizador homogéneo alcanza 4.000 ppm, más básico es el sistema de reacción, más mono-producto y menos di-producto se generan, y de este modo más elevada es la proporción en peso de mono-/di-producto obtenida. Cuando la cantidad de catalizador se aproxima a 0, el sistema de reacción es menos básico, se generan menos mono-producto y más di-producto, y de este modo, más baja es la proporción en peso de mono/di obtenida. La proporción en peso de mono-/di-producto exacta lograda depende de un número de factores diferentes además de la cantidad de catalizador básico en la masa de reacción, por ejemplo, la composición de óxido de alquileo y fenol y sus cantidades relativas de uno con respecto a otro, la temperatura y la presión del reactor y el tiempo de residencia de la masa de reacción en el reactor, y de si se usan condiciones de reacción isotermas o adiabáticas, o una de combinación de las dos.

Realización específica

En los siguientes ejemplos, todas las cantidades son aproximadas. Los componentes menores, por ejemplo, glicoles, acetonas, acetoles, alfa-metil estireno y aldehídos no se presentan debido a su baja concentración. Las purgas son opcionales ya que son determinados bucles de reciclaje y puntos de entrada de reactivos. Las cantidades están en porcentaje en peso a menos que se afirme lo contrario, y la concentración de catalizador puede variar desde nada hasta 4000 partes por millón (ppm), o significativamente más de 4000 ppm si se emplea un esquema de neutralización o de retirada de catalizador.

Ejemplo 1A:

La Figura 1A ilustra un ejemplo de preparación del éter fenílico de propilen glicol (PPh) por medio de una realización de la presente invención en la cual se usa una pequeña cantidad (0,05 % en peso, con respecto al Ejemplo B) de catalizador homogéneo básico (hidróxido de sodio). Esta realización favorece la producción de menos mono-producto (es decir, éter fenílico de propilen glicol) y más di-producto (éter fenílico de dipropilen glicol) y, de este modo, una proporción en peso baja de mono-/di-producto (58:5 o 11,6) con respecto al Ejemplo B.

Se alimentan óxido de propileno (26 % en peso), fenol (74 % en peso) y catalizador de hidróxido de sodio (500 ppm o 0,05 % en peso) a una primera zona del reactor 10 en la cual se ponen en contacto uno con otro en condiciones isotermas (150 °C y 29.200 mm de Hg (3,89 MPa) en la entrada de la primera zona) para formar un primer intermedio de producto de éter de glicol fenólico. Opcionalmente, el catalizador se puede añadir de manera adicional o alternativa a la corriente de fenol de reciclaje como se muestra en la Figura 1A. Este primer producto se transfiere posteriormente junto con los materiales de partida que no han reaccionado y cualesquiera sub-productos a una segunda zona del reactor 10 en la cual se someten a condiciones reactivas adiabáticas (150-171 °C y 29.082 mm de Hg (3,877 MPa) en la entrada de la segunda zona) para formar un segundo producto intermedio. Este producto abandona el reactor 10 a 171 °C y 28.853 mm de Hg (3,847 MPa) y una tasa de aproximadamente 8.700 libras por hora (3950 kg/h). Este segundo producto comprende, entre otros componentes, fenol (36 % en peso), éter fenílico de propilen glicol (58 % en peso), éter fenílico de dipropilen glicol (5 % en peso) y 0,05 % en peso de catalizador de hidróxido de sodio.

Se alimenta el segundo producto a la torre 11 de destilación de recuperación de fenol, opcionalmente primero se mezcla con la corriente de cabecera procedente de la torre 12 de recuperación de producto. Se extrae el fenol en cabecera a partir de la torre 11, se mezcla con fenol nuevo y se alimenta a la torre 13 de secado de fenol, en la cual se retira el agua junto con cantidades menores de otras impurezas. Opcionalmente, se puede añadir fenol nuevo tras la torre 13 de secado de fenol, como se muestra en la Figura 1A. A partir de la torre de secado 13, se mezcla fenol deshidratado con óxido de propileno nuevo y catalizador de hidróxido de sodio, y se introduce en el bucle de nuevo hasta el reactor 10.

Se toma el segundo producto menos el fenol recuperado como corriente de la parte inferior de la torre de recuperación 11 y se alimenta a la torre 12 de recuperación de producto. El segundo producto que abandona la torre 11 de recuperación de fenol comprende 90 % en peso de PPh, 8 % en peso de éter fenílico de dipropilen glicol y cantidades menores de éter fenílico de tri- y tetrapropilen glicol y catalizador. En la torre 12 de recuperación de producto, se recicla una corriente de cabecera de nuevo para la mezcla con el segundo producto intermedio antes de alimentar este segundo producto a la torre 11 de recuperación de fenol. Se recuperan mono- (5,6 % en peso), di- (77,7 % en peso) y cantidades menores de éter fenílico de tetra- y quinto-propilen glicol en forma de corriente de la parte inferior, y se recupera el producto acabado (más de 99,5 % en peso de PPh) en forma de corriente secundaria.

Corrientes de la Figura 1A

Corriente	A1	A2	B	C	D	E	F	g	H	I	J	K
Temperatura °C	35	35	30	71	171	167	173	133	104	122	50	85
Presión mmHg (MPa)	29203 (3,8934)	29203 (3,8934)	29203 (3,8934)	29203 (3,8934)	28853 (3,8467)	2828 (0,3770)	2828 (0,3770)	2828 (0,3770)	6707 (0,8942)	2828 (0,3770)	5931 (0,7907)	2828 (0,3770)
Flujo libras/h (kg/h)	1,64 (0,744)	7,0 (3,18)	2232 (1012,42)	8704 (3948,06)	8704 (3948,06)	5723 (2595,91)	580 (263,08)	4994 (2265,24)	3131 (1420,2)	150 (68,04)	3362 (1524,98)	30 (13,61)
% de H ₂ O	50,00	50,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17,00
% de NaOH	50,00	50,00	-	00,05	00,05	00,08	00,07	-	-	-	-	-
% de PO	-	-	100	26,00	-	-	-	-	-	-	-	-
% de Fenol	-	-	-	74,00	36,00	-	-	7 ppm	99,50	00,40	100	83,00
% de PPh	-	-	-	-	58,00	90,30	05,60	99,5+	00,50	99,60	-	-
% de DPPh	-	-	-	-	05,00	08,00	77,70	00,03	-	-	-	-
% de TPPh	-	-	-	-	01,00	01,22	11,60	-	-	-	-	-
% de T4PPh	-	-	-	-	-	00,40	02,50	-	-	-	-	-
% de T5PPh	-	-	-	-	-	-	01,90	-	-	-	-	-

Ejemplo 1B:

La Figura 1B ilustra un ejemplo de preparación de éter fenílico de propilen glicol (PPh) por medio de una realización de la presente invención en la cual se usa una gran cantidad (0,2 % en peso, con respecto al Ejemplo 1A) de un catalizador básico homogéneo (hidróxido de sodio). La presente realización favorece la producción de más mono-producto (es decir, éter fenílico de propilen glicol) y menos di-producto (éter fenílico de dipropilen glicol) y de este modo una proporción en peso elevada de mono-/di-producto (64,2:2,2 o 29,2) con respecto al Ejemplo 1A.

Se alimentan óxido de propileno (25,8 % en peso), fenol (74 % en peso) y catalizador de hidróxido de sodio (0,2 % en peso) a una primera zona de reactor 10 en la cual se ponen en contacto uno con otro en condiciones isoterma como se presenta en el Ejemplo 1A para formar un primer intermedio de producto de éter de glicol fenólico. Opcionalmente, el catalizador se puede añadir de manera adicional o alternativa a la corriente de fenol de reciclaje como se muestra en la Figura 1B. Posteriormente, se transfiere este primer producto junto con los materiales de partida que no han reaccionado y cualesquiera sub-productos a una segunda zona del reactor 10 en la cual se someten a condiciones reactivas adiabáticas y también se presenta en el Ejemplo 1A para formar un segundo producto intermedio. Este producto abandona el reactor 10 esencialmente en las mismas condiciones que se presentan en el Ejemplo 1A. Este segundo producto comprende, entre otros componentes, fenol (33,4 % en peso), éter fenílico de propilen glicol (64,2 % en peso), éter fenílico de dipropilen glicol (2,2 % en peso) y 0,2 % en peso de catalizador de hidróxido de sodio.

Se alimenta el segundo producto a la torre 11 de destilación de recuperación de fenol, opcionalmente primero se mezcla con la corriente de cabecera procedente de la torre 12 de recuperación de producto. Se extrae el fenol en cabecera a partir de la torre 11, se mezcla con fenol nuevo y se alimenta a la torre 13 de secado de fenol, en la cual se retira el agua junto con cantidades menores de otras impurezas. Opcionalmente, se puede añadir fenol nuevo tras la torre 13 de secado de fenol, como se muestra en la Figura 1A. A partir de la torre de secado 13, se mezcla fenol deshidratado con óxido de propileno nuevo y catalizador de hidróxido de sodio, y se introduce en el bucle de nuevo hasta el reactor 10.

El segundo producto menos el fenol recuperado se extrae en la corriente inferior a partir de la torre de recuperación 11, pero debido a su contenido de catalizador relativamente elevado, se hace pasar a la estación 14 de retirada de catalizador antes de alimentarse a la torre 12 de recuperación de producto. En la estación 14, se puede bien neutralizar el catalizador, por ejemplo, por medio de la adición de un ácido tal como ácido fosfórico, o se puede retirar por medio de cualquier procedimiento convencional tal como evaporación, por ejemplo, un tubo de ebullición o enrollado o película descendente.

El segundo producto que abandona la torre 11 de recuperación de fenol comprende 96,3 % en peso de PPh, 3,1 % en peso de éter fenílico de dipropilen glicol y cantidades menores de éter fenílico de tetrapropilen glicol y catalizador. En la torre 12 de recuperación de producto, se recicla de nuevo una corriente de cabecera para mezclar con el segundo producto intermedio antes de alimentar el segundo producto a la torre 11 de recuperación de fenol. Se recuperan mono- (42 % en peso), di- (50 % en peso), tri- (2 % en peso) y cantidades menores de éter fenílico de tetrapropilen glicol en forma de corriente inferior, y se recupera el producto terminado (más de 99,5 % en peso) en forma de corrientes secundaria.

Corrientes de la Figura 1B

Corriente	A1	A2	B	C	D	E	F	g	H	I	J	K
Temperatura °C	35	35	30	71	143	167	110	133	104	122	50	80
Presión mmHg (MPa)	29203 (3,8934)	29203 (3,8934)	29203 (3,8934)	29203 (3,8934)	28910 (3,8543)	2828 (0,3770)	2828 (0,3770)	2828 (0,3770)	6707 (0,8942)	2828 (0,3770)	5931 (0,7907)	2828 (0,3770)
Flujo libras/h (kg/h)	3,00 (1,36)	35,50 (16,10)	2232 (1012,42)	8686 (3948,06)	8686 (3939,90)	5799 (2630,38)	353 (160,12)	5415 (2456,20)	2917 (1323,13)	30 (13,61)	3548 (1609,34)	50 (22,68)
% de H ₂ O	50,00	50,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40,00
% de NaOH	50,00	50,00	-	00,2	00,20	00,30	05,40	-	-	-	-	-
% de PO	-	-	100	25,80	-	-	-	-	-	-	-	-
% de Fenol	-	-	-	74,00	33,40	-	-	7 ppm	99,50	00,20	100	60,00
% de PPh	-	-	-	-	64,20	96,30	42,00	99,5+	00,50	99,80	-	-
% de DPPh	-	-	-	-	02,20	03,10	50,00	00,07	-	-	-	-
% de TPPh	-	-	-	-	01,00	00,30	02,00	-	-	-	-	-
% de T4PPh	-	-	-	-	-	-	00,60	-	-	-	-	-
% de T5PPh	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Ejemplos 2-8:

5 Todos los ejemplos siguientes se llevaron a cabo en un reactor de Parr de dos litros. En cada ejemplo, se introdujeron en el reactor 400 gramos (g) de fenol, opcionalmente un catalizador, se purgó con nitrógeno y posteriormente se calentó hasta la temperatura de reacción. A continuación, se introdujo el óxido en el reactor durante 12-42 segundos, y se dejó transcurrir la reacción durante cinco horas. Se retiraron periódicamente las muestras y se analizan por medio de análisis de cromatografía de gases (GC). El transcurso de la reacción se presenta en la Figura que acompaña al ejemplo.

Tabla 1

Reaccionantes y Temperatura de Reacción

Ej.	Óxido	Óxido (g)	Catalizador	Cat (g)	R.T. ¹ (°C)
2	EO ²	90,6	TFAA ⁴	2,2	160
3	EO	90	Ninguno	--	140
4	EO	91	s-NaOH ⁵	0,3	160
5	EO	104,3	ac-NaOH ⁶	2,46	140
6	PO ³	140,4	Ninguno	--	170
7	PO	140,3	ac-NaOH	0,13	160
8	PO	141,7	ac-NaOH	4,68	160

¹R.T. = Temperatura de Reacción²EO = Óxido de Etileno³PO = Óxido de Propileno⁴TFAA = Ácido Trifluoroacético⁵s-NaOH = Hidróxido de Sodio Sólido⁶ac-NaOH = Hidróxido de Sodio Acuoso de 50 %

Tabla 2

Mezcla Producto

Ej.	Fenol (% en peso)	Mono-Producto ¹ (% en peso)	Di-Producto ² (% en peso)	Tri-Producto ³ (% en peso)	Proporción en peso de Mono-/Di-Producto
2	65,8	6,8	9,8	7	0,69
3	67,2	10,5	9,6	5,1	1,09
4	44,9	50,4	3,5	0,3	14,4
5	37,2	60,7	1,5	0,1	40,47
6	59,4	4,9	16,7	6,6	0,29
7	45,6	32,9	13,6	2,8	2,42
8	32,3	66,3	0,9	0,01	73,67

¹Mono-Producto - Éter Fenílico de Etilen Glicol para los Ejemplos 2-5, y Éter Fenílico de Propilen Glicol para los Ejemplos 6-8.²Di-Producto - Éter Fenílico de Di-Etilen Glicol para los Ejemplos 2-5, y Éter Fenílico de Di-Propilen Glicol para los Ejemplos 6-8.³Tri-Producto - Éter Fenílico de Tri-Etilen Glicol para los Ejemplos 2-5, y Éter Fenílico de TriPropilen Glicol para los Ejemplos 6-8.

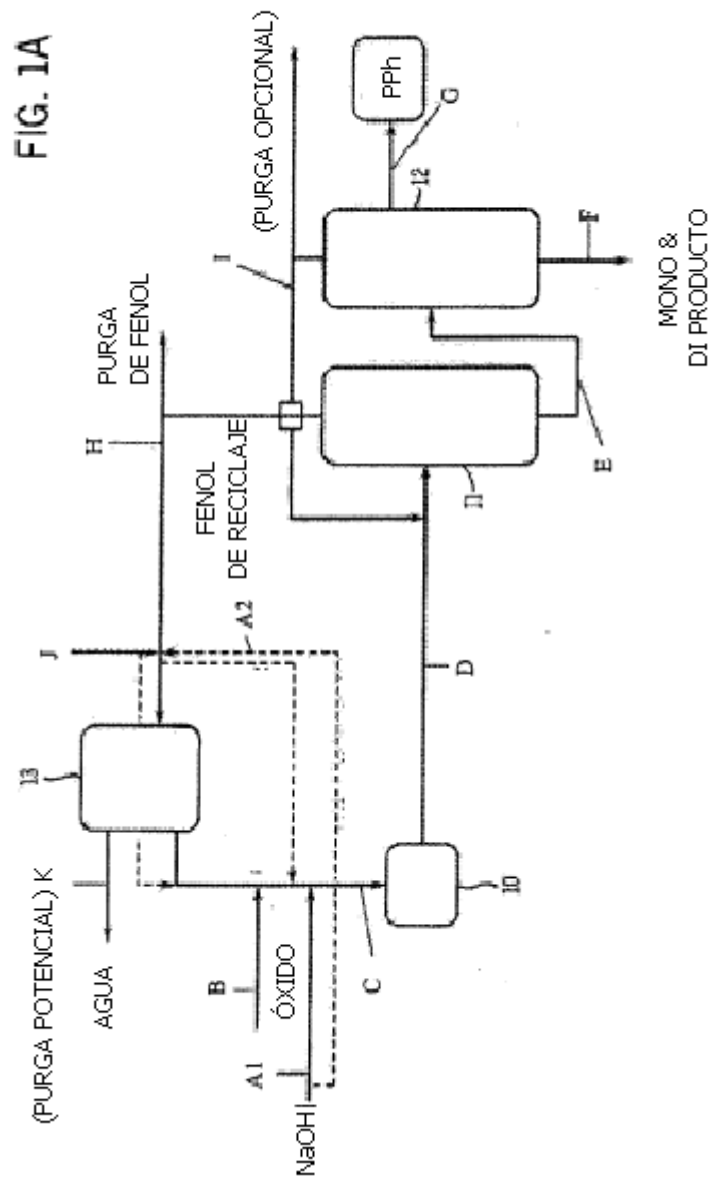
10 El Ejemplo 2 presenta una mezcla de producto con una proporción de mono-/di-producto relativamente baja en condiciones predominantemente ácidas. La tasa de formación de DiEPH es de segundo orden en la concentración de EO. El Ejemplo 3 presenta que se obtiene una proporción en peso de mono-/di-producto próxima a 1:1 operando la reacción sin catalizador. El Ejemplo 4 muestra que se genera predominantemente EPH en condiciones básicas, mientras que el Ejemplo 5 muestra que se obtiene una proporción en peso de mono-/di-producto más elevada con

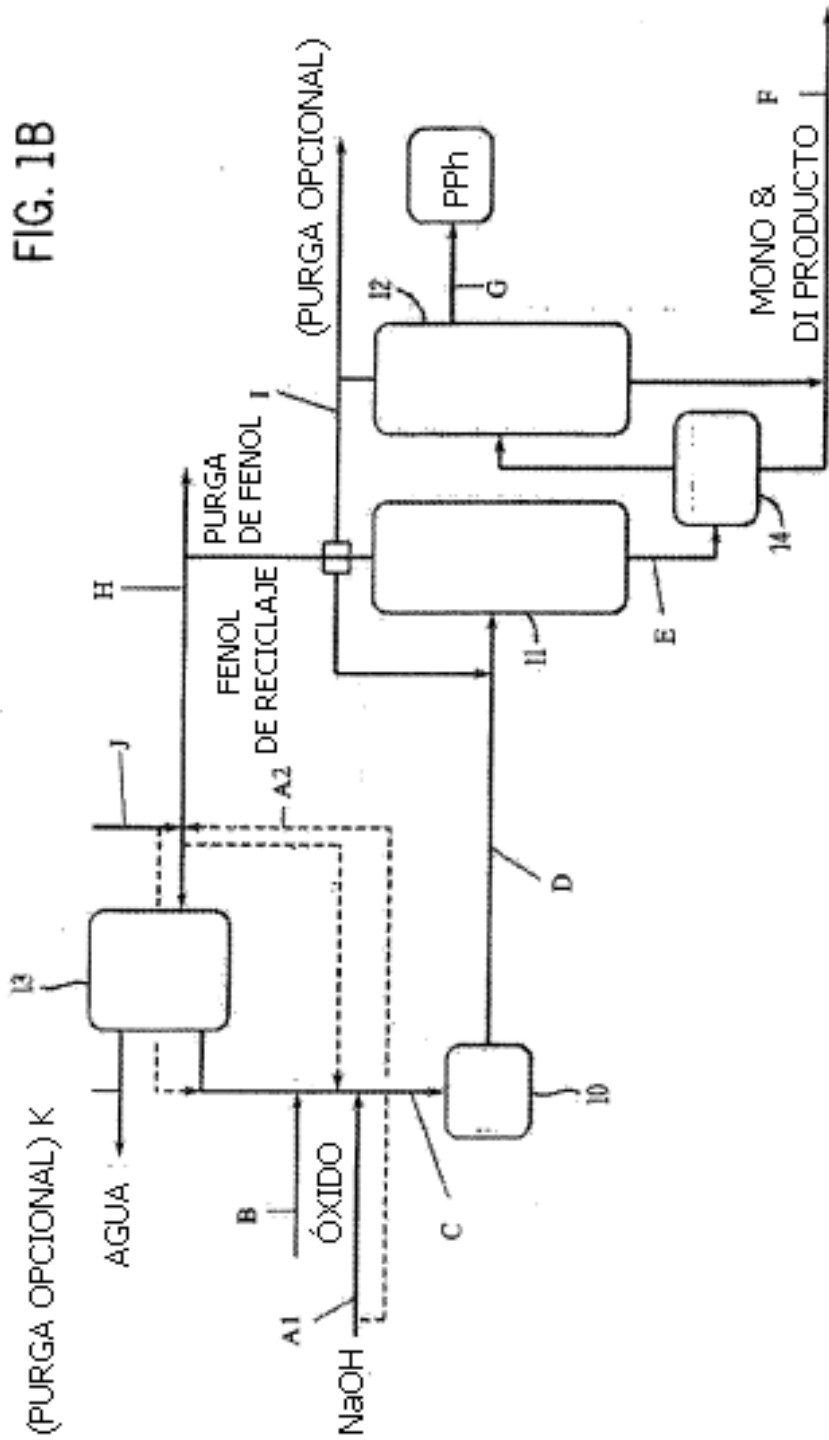
una carga elevada de catalizador de base. Los Ejemplos 6-8 muestran que se mantienen las mismas relaciones para la reacción de fenol con óxido de propileno para preparar PPh y éter fenílico de dipropilén glicol (DiPPH). El trascurso de las reacciones de los Ejemplos 2-8 se presenta en las Figuras 2-8, respectivamente.

5 Aunque se ha descrito la invención con detalle considerable por medio de la memoria descriptiva anterior, este detalle es con fines de ilustración y no se debe interpretar como una limitación de las siguientes reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso continuo y no acuoso para producir éter de glicol fenólico, comprendiendo el proceso las etapas de (A) poner en contacto, en condiciones reactivas isotermas, en un primer reactor o zona de reacción, un óxido de alquileo con (i) un exceso molar estequiométrico de un compuesto fenólico, y (ii) una cantidad catalítica de una base dispersada de forma homogénea por todo el compuesto fenólico, para formar un primer intermedio de producto de éter de glicol fenólico (B), transferir el primer intermedio de producto de éter de glicol fenólico a un segundo reactor o zona de reacción, y (C) someter el primer intermedio de producto de éter de glicol fenólico a condiciones reactivas adiabáticas en el segundo reactor o zona de reacción para formar un segundo intermedio de producto de éter de glicol fenólico que comprende éter de glicol fenólico, compuesto fenólico que no ha reaccionado, catalizador, agua y glicoles de sub-producto.
2. Un proceso como de la reivindicación 1 que además comprende la etapa de (D) transferir el segundo intermedio de producto de éter de glicol fenólico desde el segundo reactor o zona de reacción a una estación o zona de separación en la cual se separan el compuesto fenólico que no ha reaccionado y agua y se recuperan a partir del segundo intermedio de producto de éter de glicol fenólico para formar una corriente fenólica recuperada que comprende un compuesto fenólico que no ha reaccionado y agua, y un segundo intermedio purificado de corriente producto de éter de glicol fenólico.
3. Un proceso como el de la reivindicación 2, que además comprende la etapa de (E) opcionalmente añadir catalizador nuevo o fenol a la corriente fenólica recuperada, y transferir la corriente a una estación de secado en la cual se retira el agua de la corriente para formar una corriente fenólica de reciclaje que comprende un compuesto fenólico que no ha reaccionado y, opcionalmente, fenol nuevo o catalizador.
4. Un proceso como el de la reivindicación 3, que además comprende la etapa de (F) transferir la corriente fenólica de reciclaje al primer reactor o zona de reacción.
5. Un proceso como el de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que se mezcla la corriente fenólica de reciclaje con compuesto fenólico nuevo y/o catalizador antes de transferir la corriente fenólica de reciclaje al primer reactor o zona de reacción.
6. Un proceso como el de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el compuesto fenólico es fenol.
7. Un proceso como el de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el óxido de alquileo es al menos uno de óxido de etileno y óxido de propileno.
8. Un proceso como el de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el catalizador es al menos uno de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.
9. Un proceso como el de cualquiera de las reivindicaciones 2-8 en el que se lleva a cabo al menos una de: (a) se separan el compuesto fenólico que no ha reaccionado y el agua y se recuperan a partir del segundo intermedio de producto de éter de glicol fenólico por medio de destilación, o (b) se recupera agua a partir de la corriente fenólica por medio de destilación, o (c) se transfiere el segundo intermedio de producto de éter de glicol fenólico a una estación de retirada de catalizador en la cual se retira el catalizador de la corriente y se neutraliza por medio de la adición de un ácido.





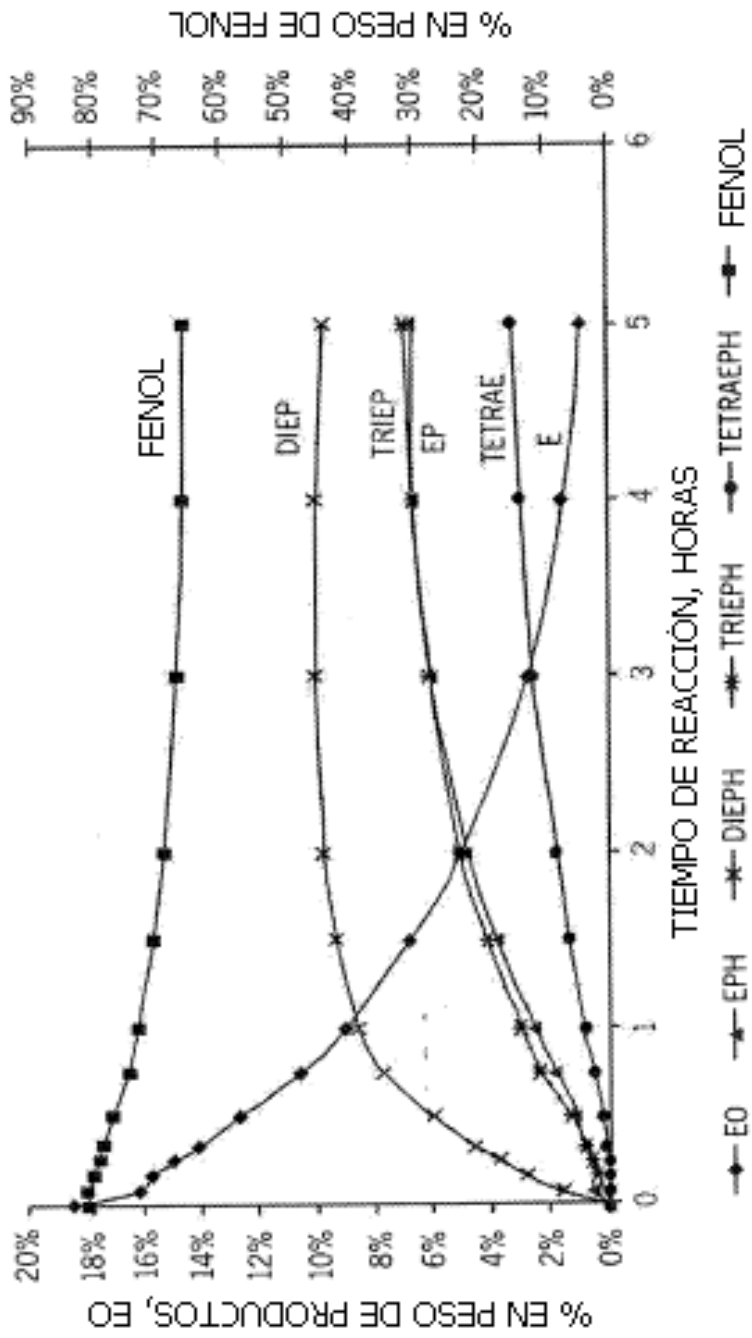


FIG. 2

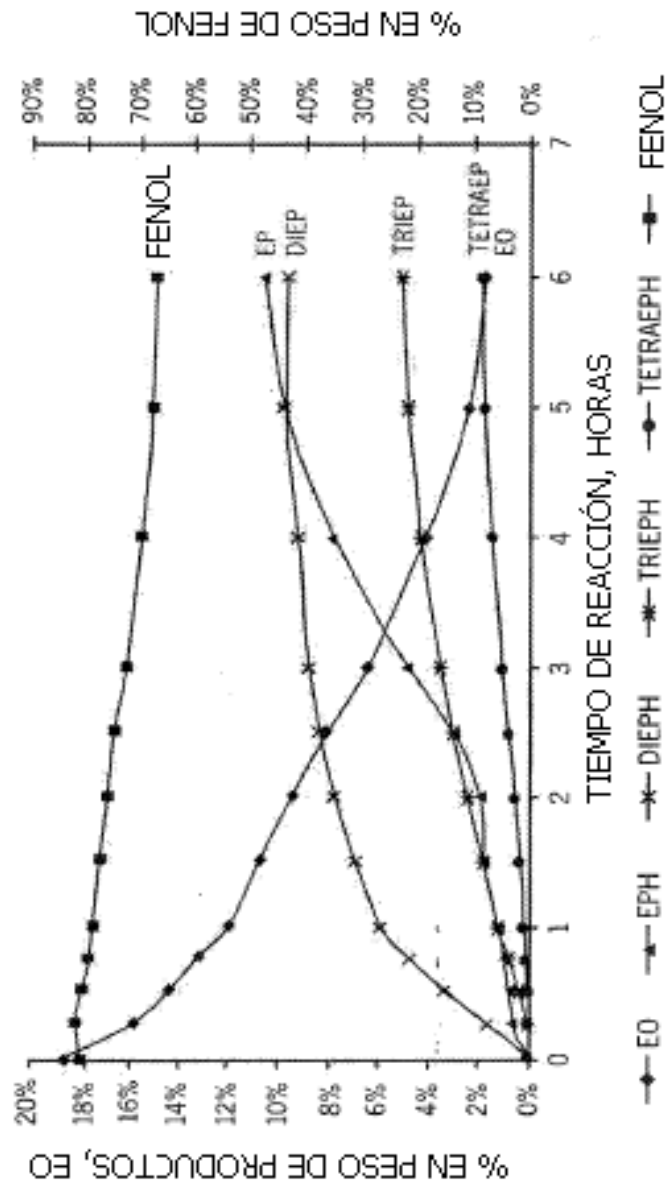


FIG. 3

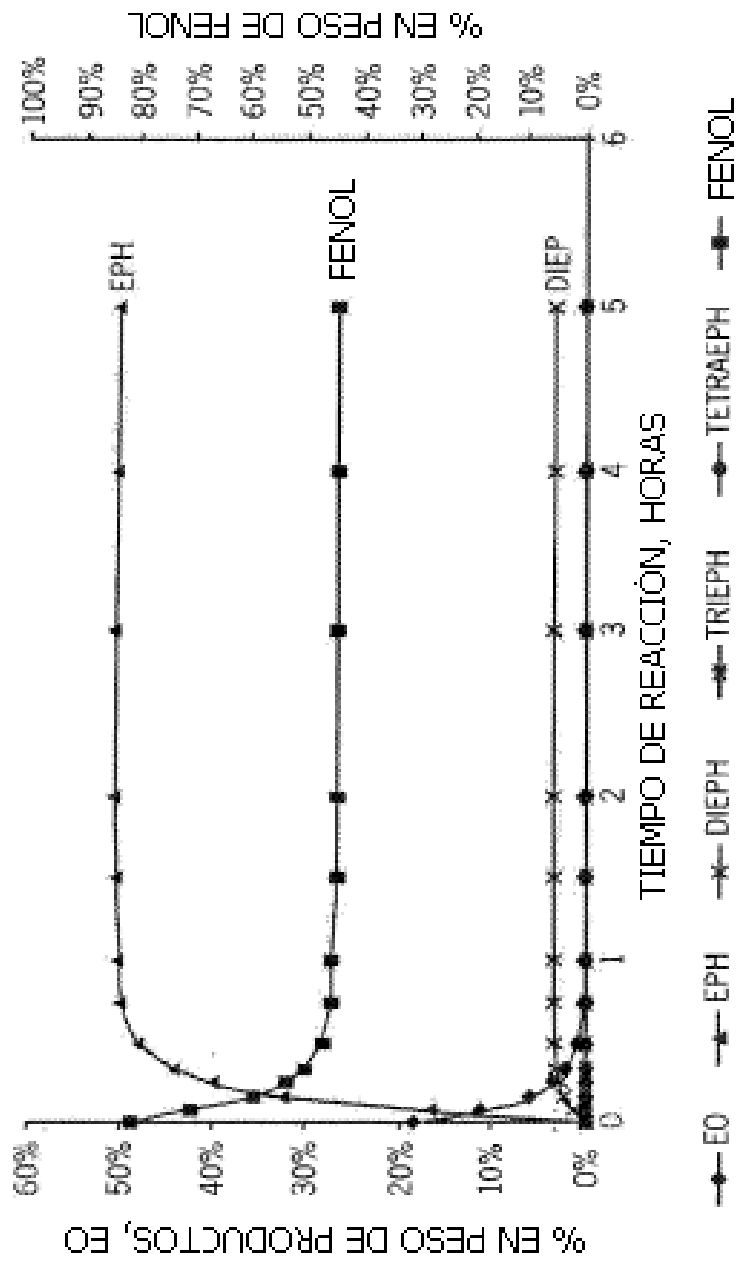


FIG. 4

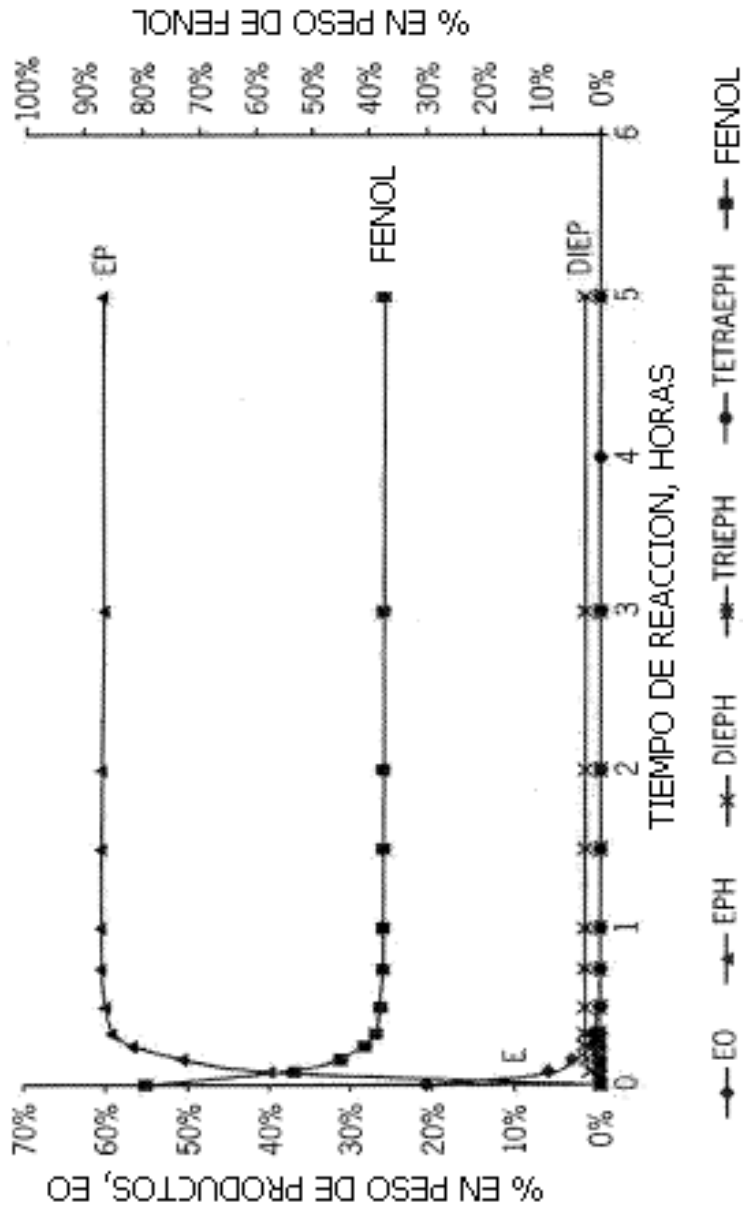


FIG. 5

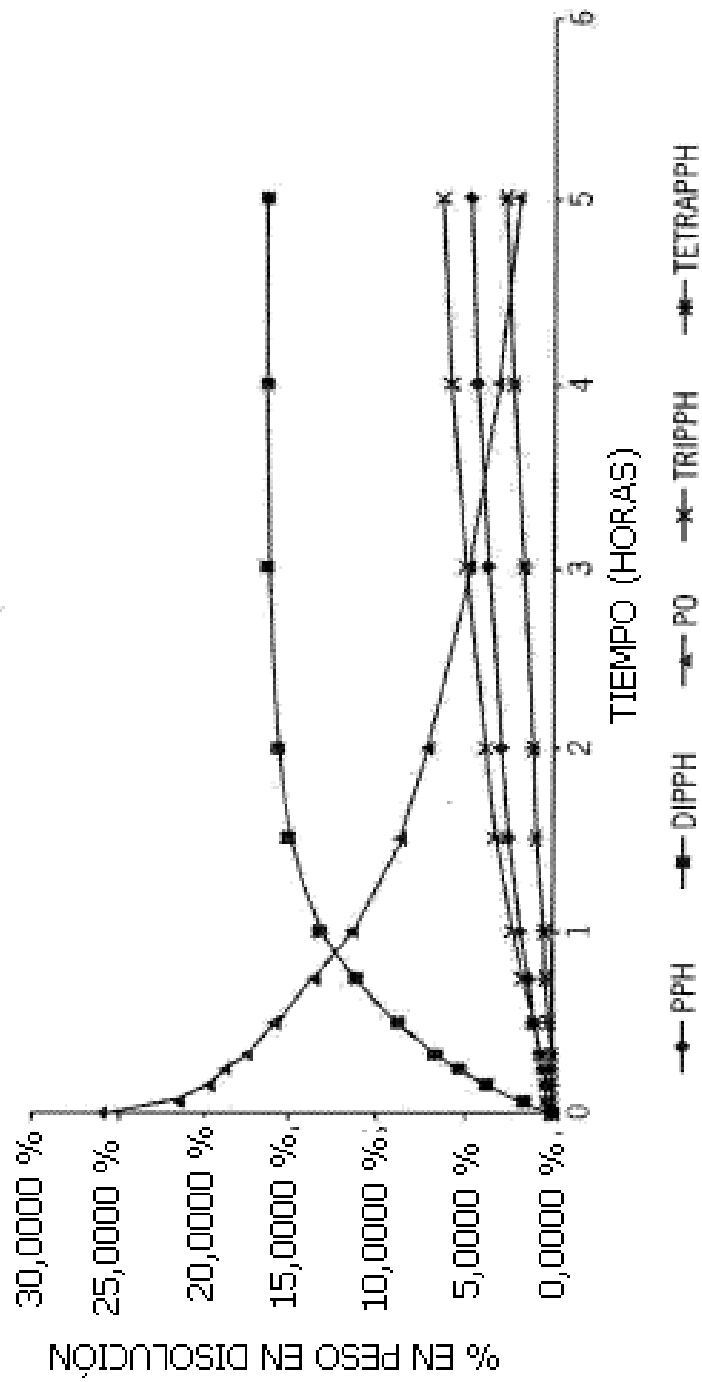


FIG. 6

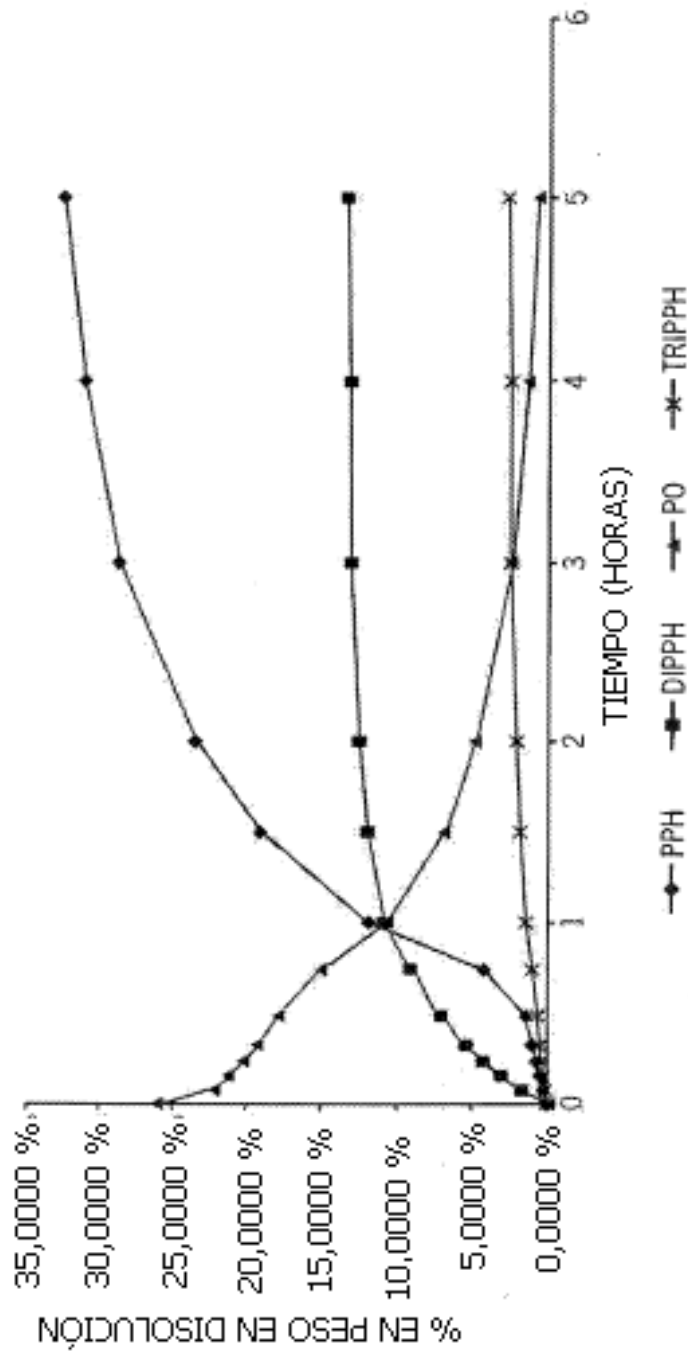


FIG. 7

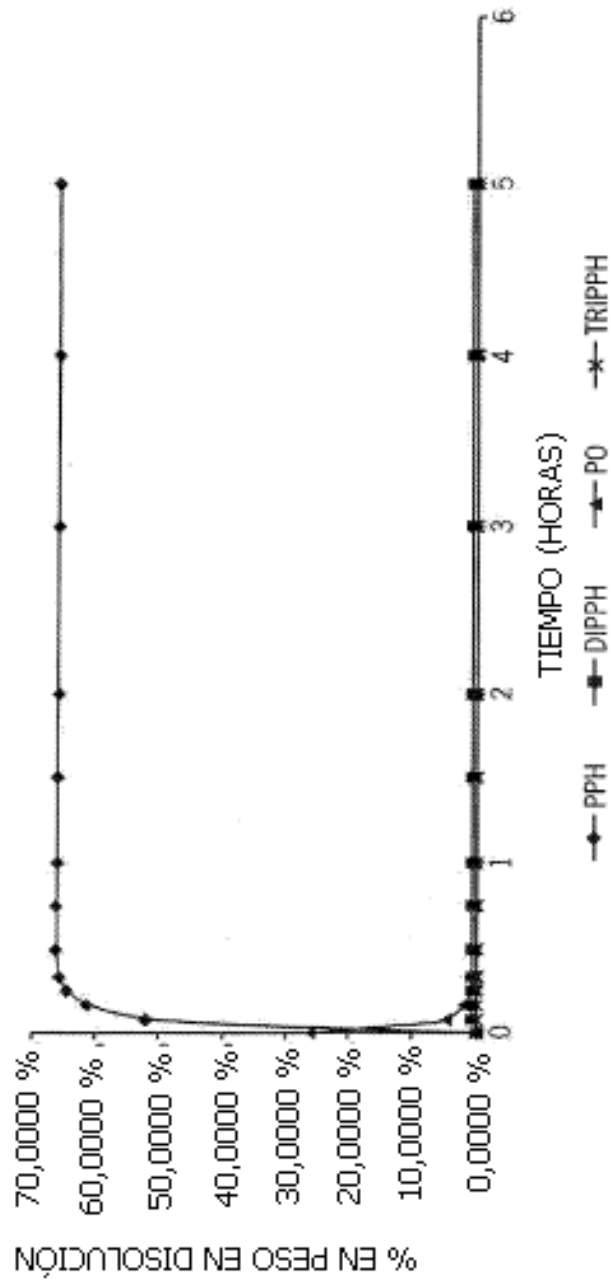


FIG. 8