



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 300 791**

51 Int. Cl.:

C07C 37/08 (2006.01)

C07C 37/74 (2006.01)

B01D 3/14 (2006.01)

B01D 3/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04740619 .4**

86 Fecha de presentación : **03.07.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1641732**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **05.04.2006**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de compuestos fenólicos, para la separación de fenol a partir de mezclas de productos de desdoblamiento, y un aparato para su realización.**

30 Prioridad: **04.07.2003 EP 03015187**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2008

73 Titular/es: **INEOS Phenol GmbH & Co. KG.**
Dechenstrasse 3
45966 Gladbeck, DE

72 Inventor/es: **Schwarz, Christoph;**
Weber, Markus y
Weber, Manfred

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 300 791 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de compuestos fenólicos, para la separación de fenol a partir de mezclas de productos de desdoblamiento, y un aparato para su realización.

Campo de la invención

La invención se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de compuestos fenólicos, y a un procedimiento mejorado para la separación del fenol a partir de mezclas de productos de desdoblamiento. La invención se refiere adicionalmente a un aparato mejorado para la realización de estos procedimientos.

El procedimiento de desdoblamiento, catalizado por un ácido, del hidroperóxido de cumeno en fenol y acetona ha tenido una particular importancia industrial durante mucho tiempo. En la preparación del fenol a partir de un compuesto alquilarilo, como el cumeno, por el procedimiento de Hock, el cumeno se oxida a hidroperóxido de cumeno (CHP) en una primera etapa de reacción, conocida como oxidación y, posteriormente, el CHP se concentra hasta un 65 a 90% en peso mediante destilación por vacío, proceso denominado concentración. En una segunda etapa de reacción, conocida como desdoblamiento, el CHP se escinde en un compuesto fenólico y una cetona por la acción de un ácido, generalmente el ácido sulfúrico. Además de fenol, como el compuesto fenólico, y de acetona, como la cetona, el producto de desdoblamiento comprende, también, compuestos adicionales que se pueden haber formado en las etapas de reacción que preceden al desdoblamiento y que se han transformado sólo parcialmente, si han llegado a hacerlo, durante el desdoblamiento. Los compuestos más importantes que podrían estar presentes en el producto de desdoblamiento, además del fenol y la acetona, son, en particular, α -metil estireno (AMS), cumeno y acetofenona. Además, pueden estar presentes en el producto de desdoblamiento, pequeñas cantidades del dimetil fenil carbinol (DMPC) formado durante la oxidación. Otras impurezas incluyen compuestos tales como metilbenzofurano (MBF), hidroxiacetona, óxido de mesitilo (MO) y compuestos carbonilo, tales como acetaldehído y 2-fenilpropionaldehído. Después de la neutralización del producto de desdoblamiento y de la posible eliminación de una fase acuosa, el producto de desdoblamiento se procesa por destilación.

Se conocen varios procedimientos para el procesamiento de las mezclas de productos de desdoblamiento por destilación (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición completamente revisada, Vol A19, 1991, VCH Verlagsgesellschaft, mbH, Weinheim). En principio, todos estos procedimientos implican la neutralización de productos de desdoblamiento usando una disolución acuosa de hidróxido de sodio, aminas o una disolución acuosa de fenóxido. Después de la fase de separación, la parte orgánica de la mezcla de productos de desdoblamiento neutralizados, se transfiere a una primera columna en la que se destila la acetona cruda del resto de los productos de desdoblamiento, en la parte superior de la columna. Esta acetona cruda se trata, generalmente, con álcali en un depurador y, una vez más, se purifica por destilación. Sin embargo, el depurado se lleva a cabo, algunas veces, en la columna. El producto de cola de la primera columna se destila en una segunda columna, retirándose a partir de ella, en la parte superior, el AMS y el cumeno que se someten, generalmente, a una etapa de hidrogenación en la que, de nuevo, se produce cumeno. El AMS y el cumeno se pueden separar, también, mediante destilación azeotrópica en presencia de agua. El producto de cola que queda en la segunda columna se destila en una columna de fenol crudo.

El fenol crudo obtenido se puede purificar adicionalmente por destilación extractiva usando agua o mediante tratamiento con un intercambiador iónico ácido y posterior destilación. En el último procedimiento, los compuestos que son difíciles de separar del fenol mediante destilación, por ejemplo, el óxido de mesitilo y la hidroxiacetona, se condensan para formar compuestos de alto punto de ebullición.

Técnica anterior

Este procedimiento se describe, por ejemplo, en el documento US 5.064.507 (transferido a Allied). En este procedimiento, el producto de desdoblamiento se separa, primeramente, de la acetona cruda en una columna de acetona cruda. El producto de cola se transfiere a una columna de cumeno en la que se separan el cumeno y el AMS del producto de desdoblamiento. Sin embargo, la columna se trata de forma que queda una cierta proporción de AMS en el producto de cola, debido a que se requiere como reactivo o disolvente en el procesamiento adicional del fenol para eliminar el MBF y otras impurezas. Este producto de cola se hace reaccionar con una amina, preferentemente hexametilenediamina, en un reactor con características de caudal continuo, con el fin de convertir los compuestos carbonilo, por ejemplo, acetol (hidroxiacetona) o MO, en compuestos de alto punto de ebullición. El producto, que se ha tratado de esta forma, se procesa posteriormente mediante destilación. Sin embargo, es necesario que dicho producto pase a través de cuatro columnas adicionales y dos zonas de reacción antes de que se obtenga el fenol purificado como producto final. El gasto inicial en aparatos, requerido para la separación de la hidroxiacetona del fenol, es relativamente elevado en este procedimiento.

De acuerdo con el documento DE-AS 1 105 878 (Phenolchemie), el producto de desdoblamiento neutralizado que se separa de la acetona cruda en una columna de acetona cruda se transfiere a una columna de hidrocarburos en la que, en presencia de agua, los hidrocarburos con punto de ebullición menor que el fenol, tales como el AMS y el cumeno, se destilan en la cabecera. La fase orgánica se recupera en la base columna y se aplica en la parte superior de una columna posterior, en la que el agua se separa del fenol y de los compuestos de alto punto de ebullición que se producen en la base de la columna. La mezcla del fenol y de los compuestos de alto punto de ebullición se transfiere, posteriormente, a una columna de fenol crudo. Los residuos producidos en la columna de fenol crudo y en la destilación del fenol puro

ES 2 300 791 T3

se pueden alimentar, posteriormente, en un alambique de craqueo en el que se procesan los residuos y se recupera una parte del fenol. Estos productos de valor recuperados se pueden transferir de nuevo a la columna de hidrocarburos.

El documento EP 0 032 255 (UOP) describe un procedimiento para procesar el producto de desdoblamiento, en el que la parte orgánica de un producto de desdoblamiento, prácticamente neutralizado (pH~6), se lava de nuevo con agua y, posteriormente, se transfiere a una columna de acetona cruda en la que la acetona cruda se separa del resto del producto de desdoblamiento. El residuo que queda en la fase de cola se transfiere directamente a una columna de cumeno en la que el fenol crudo se produce como producto de cola que, a su vez, se alimenta en un sistema de purificación por destilación. La mezcla recuperada en la cabecera de la columna de cumeno, que contiene principalmente AMS, cumeno y agua, se transfiere a un recipiente de separación de fases en el que se separa una fase acuosa. La fase orgánica resultante se transfiere a una columna de lavado en la que la mezcla orgánica se trata con una disolución de hidróxido sódico con el fin de eliminar cualquier traza de fenol, que este todavía presente en la mezcla de AMS y cumeno, como fenóxido de sodio. La mezcla de AMS y cumeno, que ha quedado libre de fenol, se alimenta en la parte superior de la columna para su hidrogenación.

En el documento US 4.262.150 (UOP) se usa, también, el mismo circuito de columnas descrito en el documento EP 0 032 255 (UOP). La diferencia respecto a este último es que, para neutralizar el producto de desdoblamiento, se usa una columna de extracción en lugar de una o más combinaciones de aparatos mezcladores y de separación de fases.

El documento US 3.322.651 (transferido a UOP) describe el uso de compuestos de nitrógeno, en particular aminas, para purificar el fenol obtenido en el desdoblamiento del CHP. Sin embargo, las aminas añadidas, también, se tienen que retirar de nuevo de los productos y esto es bastante caro.

El documento US 5.510.543 (GE) describe un procedimiento para procesar el producto de desdoblamiento del desdoblamiento de CHP, en el que el producto de desdoblamiento se ajusta de pH 4,0 a 4,9 en un neutralizador por adición de una base, en particular, de una disolución de hidróxido sódico. El producto de desdoblamiento se separa en el neutralizador en una fase acuosa y una fase orgánica. La fase orgánica se transfiere a una columna, denominada separadora, en la que el producto de desdoblamiento se separa por destilación en una fracción rica en acetona y una fracción rica en fenol. La fracción rica en fenol se recupera de la base de la columna y se alimenta en un sistema de purificación de fenol, que puede consistir, por ejemplo, en una o más destilaciones adicionales. La fracción rica en acetona se recupera en la parte superior de la columna y se alimenta en una columna de acetona, en cuyo caso se añade una base a esta fracción antes de su entrada en la columna, en una cantidad tal que la fracción tenga un pH de aproximadamente 9, de forma que los ácidos orgánicos, que están también presentes en esta fracción, se neutralicen. La mezcla que surge en la fase de cola de la columna que, además de agua, contiene también hidrocarburos y las sales de ácidos orgánicos, se transfiere a un aparato de separación de fases en el que esta mezcla se separa en una fase orgánica y una fase acuosa. La fase orgánica se puede tratar de nuevo para recuperar cumeno.

Además, se han desarrollado procedimientos en los que las fracciones individuales, que surgen en el procesamiento por destilación del producto de desdoblamiento, se tratan específicamente. Así, el documento US 5.487.816 (UOP) describe un procedimiento para la separación de AMS de una mezcla que contiene fenol, AMS y agua y que surge como producto de cola de una columna de acetona cruda. En este caso, la columna de acetona cruda se trata de tal forma que el cumeno se recupera a partir del producto de desdoblamiento en la parte superior de la columna de acetona cruda, junto con la acetona. La mezcla que contiene AMS y fenol se separa en una columna de tal forma que en la base de la columna se produce predominantemente fenol, que puede alimentar una etapa de procesamiento adicional, y en la parte superior de la columna se recupera una mezcla de AMS, agua y cantidades inferiores de fenol, mezcla que se condensa y se ajusta a pH superior a 6 por adición de un reactivo básico. Esto conduce a que el fenol este presente, principalmente, en la fase acuosa, mientras que el AMS esta presente en la fase orgánica, en la que sólo están presentes pequeñas cantidades de fenol como impurezas. Las fases se separan una de otra mediante un aparato de separación de fases. La fase orgánica puede alimentar una etapa de hidrogenación, mientras que la fase acuosa puede alimentar de nuevo la columna como reflujo.

En el documento US 4.370.205 (UOP), el flujo recuperado de la base de la columna de acetona cruda también contiene todavía cumeno, contrastando con el procedimiento descrito en el documento US 5.487.816 (UOP). Para evitar a este fondo, se propone un circuito de columnas distinto. En particular, se usan dos columnas tratadas bajo, prácticamente, las mismas condiciones, en las que el producto de cola producido es predominantemente fenol, mientras que el AMS y el cumeno se recuperan, predominantemente, en la cabecera. El fenol crudo, que se recupera como producto de cola en la primera columna, alimenta etapas adicionales de procesamiento, y el fenol crudo, que se recupera como producto de cola en la segunda columna, alimenta de nuevo la primera columna. El producto de cabecera de la segunda columna se trata con una disolución de hidróxido sódico en una columna de lavado. El producto de cabecera de esta columna, que comprende AMS y cumeno, puede alimentar una etapa de hidrogenación.

El documento GB 1 021 759 (Mitsui) describe el procesamiento de una mezcla de productos de desdoblamiento, que se ha obtenido en el desdoblamiento de CHP, catalizado por un ácido, y del que se ha eliminado el catalizador mediante neutralización y depuración. Para poder obtener un fenol que tenga un contenido en hidroxiacetona bajo, la separación se lleva a cabo alimentando una columna de destilación, en un orificio de entrada lateral, con la mezcla de productos de desdoblamiento y fraccionando esta mezcla en una etapa de separación para obtener una fracción en la parte superior, que comprende agua, acetona, hidroxiacetona y cumeno, y una fracción de cola, que comprende fenol

ES 2 300 791 T3

con un contenido en hidroxiacetona menor de 100 ppm. Dependiendo de la composición de la mezcla de productos de desdoblamiento, el cumeno se añade en una cantidad tal que la relación del cumeno respecto del fenol en la alimentación de la columna sea, al menos, de 0,28 partes en peso de cumeno respecto de una parte en peso de fenol, puesto que el procedimiento se basa en la separación de una mezcla azeotrópica de hidroxiacetona y cumeno del fenol. La hidroxiacetona se puede separar del fenol por este procedimiento. Sin embargo, se obtiene una fracción en la parte superior que no sólo comprende agua, cumeno e hidroxiacetona, sino también acetona. También podría haber contaminación de fenol en la fracción superior. Asimismo, estos productos se tienen que separar entre sí.

En el documento US 4,251,325 (transferido a BP Chemicals), el procesamiento de una fracción, de la que se habían eliminado sustancialmente los compuestos de bajo punto de ebullición, el agua y la acetona, se ha optimizado tratando la columna de cumeno de tal forma que se recupera, en la parte superior, una mezcla que comprende cumeno, AMS e hidroxiacetona, que prácticamente está separada de forma completa del fenol crudo que queda en el fondo y, de esta forma, la mezcla no se tiene que eliminar de una forma costosa durante el procesamiento del fenol. Este procedimiento proporciona un fenol que contiene menos de 30 ppm de hidroxiacetona. Una desventaja de este procedimiento es el hecho de que la mezcla de entrada tiene que estar sustancialmente libre de agua, razón por la que la fracción de acetona, que incluye compuestos de bajo punto de ebullición y, también, la parte principal del agua presente en la mezcla del producto de desdoblamiento, se tiene que separar de la mezcla de productos de desdoblamiento en la etapa de separación precedente. El procesamiento de esta fracción de acetona mediante los procedimientos anteriores de la técnica es relativamente antieconómico, debido al gran gasto en aparatos requerido.

El documento 4.333.801 (UOP) describe el procesamiento de una fracción que comprende AMS, cumeno, fenol, agua e impurezas, por ejemplo, hidroxiacetona. Este procedimiento se refiere, principalmente, a la eliminación de la fracción AMS/cumeno, que tiene una concentración muy baja de fenol respecto de la fracción total. Esto se consigue tratando la columna de cumeno de tal forma que una mezcla de cumeno y ASM se recupera de la cabecera de la columna, condensándose dicha mezcla y procesándose en un recipiente de separación de fases. Toda el agua que pueda estar presente se separa y se elimina. Una porción de la fase orgánica alimenta de nuevo la columna, en su parte superior, como reflujo. Otra porción de la fase orgánica alimenta un aparato de lavado en el que los residuos de fenol, que podrían interferir con la hidrogenación, se eliminan de la fase de forma que esta fase pueda alimentar una etapa de hidrogenación. A partir de una toma lateral de flujo de la columna de cumeno, se recupera una fracción que comprende AMS y cumeno y una mezcla azeotrópica de agua y fenol, fracción que también se condensa y se transfiere a un recipiente de separación de fases. La fase acuosa, que puede incluir fenol, alimenta una etapa de procesamiento. La fase orgánica, que comprende cumeno, AMS y todo el fenol que permanece en la fase orgánica, que depende de la fase de equilibrio entre las fases orgánica y acuosa, se evapora y alimenta de nuevo, en estado de vapor, la columna de cumeno, por encima de la toma lateral de flujo. Se recupera una fracción de fenol crudo de la base de la columna.

En el documento US 5.131.984 se ha descrito un procedimiento de rectificación de fenol con recuperación de energía, sin embargo, las fracciones sustanciales de acetona, cumeno y AMS, se tienen que eliminar de la alimentación de fenol crudo mediante el procedimiento convencional, lo que limita las posibilidades globales de recuperación de energía.

En el documento US 5.122.234 (Allied) se describe un procedimiento similar, con la diferencia de que, adicionalmente, se pasa agua por la columna, recuperándose en la parte superior de la columna una mezcla que comprende agua y fenol predominantemente, mezcla que se condensa parcialmente y se vuelve a introducir en la columna.

El documento US 4.340.447 describe un procedimiento y un aparato para la obtención de acetona pura a partir de un producto de reacción de desdoblamiento de CHP.

Por los documentos DE 100 60 505 A1 y WO 02/46133 A1, y DE 100 60 503 A1 y WO 02/46132 A1, la divulgación de los cuales se incorpora en esta descripción por referencia, se conoce un procedimiento para la separación del fenol a partir de una mezcla que contiene, al menos, cumeno, fenol e hidroxiacetona, por el que se separa de la mezcla un fenol que tiene un contenido en hidroxiacetona menor de 30 ppm, con un consumo comparativamente bajo de energía, con un bajo coste en cuanto a aparatos, y en presencia de agua. En estos trabajos se establece que una mezcla que comprende, al menos, fenol, agua, hidroxiacetona y cumeno se puede procesar mediante una única etapa de destilación fraccionada, con una posterior separación de fases, para dar lugar a un fenol que tienen un contenido en hidroxiacetona inferior a 30 ppm, pudiéndose llevar a cabo esta etapa de destilación fraccionada con un consumo de energía más bajo y con un coste menor, en cuanto a aparatos, que mediante un procedimiento convencional. Asimismo, se describe una inversión del orden de las etapas del procedimiento que permite también la separación de un fenol que tiene un contenido de hidroxiacetona inferior a 30 ppm, a partir de la mezcla mencionada anteriormente.

De acuerdo con esto, se propone un procedimiento para la separación de fenol a partir de una mezcla que comprende, al menos, hidroxiacetona, cumeno, agua y fenol, que comprende el fraccionamiento de la mezcla mediante, al menos, una etapa de destilación fraccionada y, al menos, una etapa de separación de fases, de tal forma que se obtenga, al menos, una fracción que incluya fenol que contenga menos de 300 ppm de hidroxiacetona.

El documento WO 02/22532 revela un procedimiento de destilación en el que una mezcla de alimentación que comprende fenol, acetona y cumeno, alimenta una columna de destilación en un punto intermedio entre su parte superior y su base, retirándose un flujo de cabecera, constituido por acetona, en un punto adyacente a la parte superior de la columna, y retirándose un flujo de cola, que comprende fenol, en un punto adyacente a la base de la columna, en

la que se retira un flujo lateral en el punto en el que se introduce la alimentación y por debajo de la parte superior de la columna, para eliminar el cumeno de la columna.

En Sattler, Klaus: "Thermische Trennverfahren" 1988, VCH Verlagsgesellschaft. Weinheim, XP-002267669, se utiliza una combinación de dos columnas de destilación, en la que el calor del producto de cabecera de la primera columna se usa, mediante un intercambiador térmico, para calentar el fondo de la segunda columna.

El documento JP 61 050602 A revela un procedimiento por el que se obtiene un reflujo lateral a partir de la columna de destilación, y el calor del reflujo se recupera mediante una bomba térmica y se usa como fuente de calor para la destilación.

Por el documento GB-A 782.865 se conoce un procedimiento para la separación del producto de desdoblamiento de hidroperóxido de cumeno, en el que dicho producto se somete a destilación fraccionada, en presencia de agua, en una columna de destilación de placas, en la que una acetona sustancialmente pura se retira continuamente de la cabecera de la columna; el cumeno, el metilestireno y el agua y, opcionalmente, también dimetilfenil carbinol y acetofenona, se retiran de las placas intermedias de la columna; y el fenil se retira de la base de la columna.

El documento JP 2003 080002 A revela una aparato de destilación en el que el producto crudo se introduce en la columna de destilación en una sección intermedia y se coloca un carril lateral al mismo nivel de la posición de alimentación.

El documento US-A-5.230.217 se refiere a un sistema de destilación de columnas múltiples, con integración térmica entre las columnas, que comprende un primera columna con dos tomas laterales, por encima y por debajo de la posición de alimentación de la primera columna, rectificándose estas tomas en una segunda columna, en la que ocurre integración térmica entre la sección de cabecera y la sección del fondo, respectivamente, y ocurre una integración térmica entre la segunda columna y las secciones intermedias de la columna primera o principal.

Además, en los documentos DE 100 60 505 A1 y WO 02/46133 A1 se propone un aparato para la separación de fenol de una mezcla que comprende, al menos, hidroxiacetona, cumeno, agua y fenol, que comprende, al menos, una columna de destilación que tiene unas dimensiones de forma que se puede recuperar, al menos, una fracción que contiene cumeno y/o α -metilestireno en la parte superior de la columna y se puede recuperar una fracción que contiene fenol, con un contenido en hidroxiacetona inferior a 300 ppm, en el fondo de la columna y, al menos, un aparato de separación de fases, para separar las fases orgánicas de las fases acuosas.

La ventaja del procedimiento descrito es que la etapa de separación elegida en la destilación simplifica sustancialmente el procesamiento adicional de la mezcla de productos de desdoblamiento o de las fracciones individuales obtenidas a partir de la mezcla de productos de desdoblamiento. En particular, la eliminación conjunta de hidroxiacetona, AMS y cumeno de le resto de la mezcla de productos de desdoblamiento que contiene fenol, simplifica sustancialmente el procesamiento de la fracción que contiene fenol, puesto que hace innecesarias las etapas llevadas a cabo en el procedimiento convencional, en las que la hidroxiacetona permanece en la fracción rica en fenol y se elimina de la misma haciendo reaccionar la hidroxiacetona con el fenol para formar compuestos que tienen un punto de ebullición superior al del fenol y que se pueden separar del fenol por destilación.

En comparación con el procedimiento convencional anterior, el procedimiento propuesto tiene un equilibrio de energía significativamente más favorable y, también, genera un rendimiento total de fenol más alto, respecto del contenido de fenol de la mezcla de productos de desdoblamiento. El aparato propuesto está significativamente simplificado, ya que se reducen el número de columnas de destilación requeridas y, también, el número de aparatos de reacción necesarios para reducir el contenido de los distintos subproductos en las fracciones.

50 Breve descripción de la invención

Aunque el procedimiento y el aparato de los documentos DE 100 60 505 A1 y WO 02/46133 A1 proporciona una innovación significativa con respecto a los procedimientos y aparatos conocidos anteriormente, tanto en eficiencia como en consumo de energía y, además, se necesita invertir menos capital monetario en maquinaria que en el pasado, sin embargo, la eficiencia energética es todavía un aspecto a considerar y existe una necesidad permanente para reducir los costes de producción sin afectar a la calidad de los productos.

Por tanto, un objetivo de la presente invención es mejorar adicionalmente la eficiencia energética de los procedimientos anteriores en la técnica a la vez que se mantienen los estándares de calidad y el rendimiento total de los productos finales deseados.

Estos y otros objetivos se alcanzan por un procedimiento para la preparación de compuestos fenólicos que comprende las etapas de i) oxidar un compuesto alquilarilo para producir una mezcla de reacción que comprende un hidroperóxido de alquilarilo y el compuesto alquilarilo que no ha reaccionado; ii) someter el producto de la etapa i) a una reacción de desdoblamiento que resulte en una mezcla de productos de desdoblamiento que comprenda, al menos, un compuesto fenólico, una cetona, la hidroxicetona correspondiente y el compuesto alquilarilo que no ha reaccionado; iii) procesar las mezclas de productos de desdoblamiento de la etapa ii) por destilación, comprendiendo el procesamiento la separación de la mezcla de productos de desdoblamiento en, al menos, tres fracciones en una

ES 2 300 791 T3

única etapa de destilación mediante la alimentación de una columna de destilación con la mezcla de productos de desdoblamiento, recuperando una primera fracción, que comprende la cetona, en la parte superior de la columna de destilación, recuperando una segunda fracción, que comprende el compuesto fenólico, en el fondo de la columna de destilación, y recuperando una tercera fracción, que comprende el compuesto alquilarilo que no ha reaccionado y la hidroxiketona como un flujo lateral, situándose la toma del flujo lateral por encima del sitio de alimentación de la mezcla de productos de desdoblamiento en la columna de destilación, que se caracteriza por la recuperación de calor de la columna de destilación, situándose las tomas de calor por encima de las tomas del flujo lateral de la tercera fracción.

Con el procedimiento de la invención, incluso un procedimiento altamente integrado, como por ejemplo el conocido por los documentos DE 100 60 505 A1 y WO 02/46133 A1, se puede mejorar significativamente con respecto al consumo de energía y al capital monetario invertido en los aparatos requeridos. El procedimiento de la invención proporciona un reflujo interno, que de esta forma mejora la relación de reflujo, por lo que la cabecera de la columna, para la recuperación de la primera fracción, se puede construir más pequeña, requiriéndose, además, condensadores más pequeños para eliminar la primera fracción de la mezcla de productos de desdoblamiento.

En la forma de realización de la invención más preferida, el calor que se recupera de la columna de destilación se usa para calentar una segunda columna de destilación para obtener cetona purificada a partir de la primera fracción. En las aplicaciones industriales de la invención típicas no se requiere una energía de calentamiento adicional, como vapor, para el calentamiento de la base en una segunda columna de purificación, ahorrando así una parte significativa de la energía perdida en el procedimiento por refrigeración, así como la energía necesaria para el calentamiento de la base de la columna de purificación, que se requeriría de la otra forma.

Particularmente, si la transferencia térmica desde la columna de destilación a la segunda columna de purificación se realiza extrayendo los vapores desde una toma de calor, liberando los vapores a un condensador, localizado en la base de la segunda columna, y transfiriendo la energía térmica a la base de la segunda columna mediante la condensación de los vapores en el condensador, y volviendo a llevar, posteriormente, el líquido condensado desde la columna de destilación, se optimizarían tanto el ahorro de energía como la mejora de la relación de reflujo interno de la columna de destilación. La transferencia térmica se podría controlar fácilmente mediante el control de la cantidad de vapores extraídos desde la toma de calor. Esta disposición permite una cabecera de columna pequeña y ligera de peso, reduciendo así los costes de inversión, así como los costes de mantenimiento, ya que no hay un intercambiador térmico localizado en lugares de difícil acceso, y permite, particularmente, un diseño de columna barato y fuerte para altas velocidades del viento.

Sin embargo, podría ser ventajoso que la base de la segunda columna de purificación se alimentara a través de un intercambiador térmico, localizado en la toma de calor de la primera columna.

Una aplicación preferida de la invención es un procedimiento, en el que la mezcla de productos de desdoblamiento es parte de una mezcla de productos de desdoblamiento obtenida a partir del desdoblamiento, catalizado por un ácido, de un peróxido de alquilarilo.

El procedimiento de la invención es de un valor económico importante, en el que el compuesto alquilarilo es cumeno, el compuesto fenólico es fenol, el compuesto cetona es acetona, y la hidroxiketona es hidroxiacetona.

En una forma de realización adecuada del procedimiento, la mezcla de productos de desdoblamiento comprende también agua.

En una forma de realización industrial preferida del procedimiento de la invención, la etapa de eliminación del calor de la columna de destilación proporciona una temperatura en la parte superior de la columna inferior a 65°C, preferentemente de aproximadamente 55° a 60°C, a presión estándar.

En una forma de realización adicional del procedimiento de la invención, antes de la alimentación en la columna de destilación, la mezcla de productos de desdoblamiento se precalienta a una temperatura superior a 70°C, a presión estándar, preferentemente a una temperatura superior a 100°C, más preferentemente a una temperatura entre 110°C y 180°C, lo más preferente a una temperatura de 140°C a 146°C.

Los objetivos anteriores, y otros objetivos, se obtienen adicionalmente mediante un procedimiento para la separación de fenol a partir de mezclas de productos de desdoblamiento que comprenden, al menos, acetona, cumeno, agua y fenol, en, al menos, tres fracciones en una única etapa de destilación mediante la alimentación de una columna de destilación con la mezcla de productos de desdoblamiento, recuperando la primera fracción, que comprende acetona, en la parte superior de la columna de destilación, recuperando una segunda fracción, que comprende fenol sustituido o sin sustituido, en la base de la columna de destilación, y recuperando una tercera fracción, que comprende, opcionalmente, hidroxiacetona y cumeno, como un flujo lateral, situándose la toma de flujo lateral por encima del punto de alimentación de la mezcla de productos de desdoblamiento en la columna de destilación, en la que la mezcla de productos de desdoblamiento, antes de su alimentación en la columna de destilación, se calienta a temperatura entre 110°C y 180°C, a presión estándar, prefiriéndose una temperatura entre 140°C y 146°C. A esta temperatura, la mezcla de productos de desdoblamiento está evaporada, al menos parcialmente, introduciendo así energía térmica adicional con la mezcla del producto en la columna de destilación.

ES 2 300 791 T3

El procedimiento de separación de la invención, proporciona tanto los requerimientos de reducción de aparatos, como una eficiencia de separación mejorada, en comparación con los procedimientos conocidos en la técnica.

En la forma de realización de la invención más preferida, la energía térmica para la etapa de precalentamiento se obtiene a partir del enfriamiento del producto de desdoblamiento, después del tratamiento térmico posterior del producto de desdoblamiento obtenido por el desdoblamiento del hidróxido de cumeno, catalizado por un ácido, antes de la neutralización de la mezcla de productos de desdoblamiento.

Este tratamiento térmico posterior se describe, por ejemplo, en los documentos DE 100 21 482 A1 y EP 1 151 985 A1. Por estos documentos de la técnica anterior, incorporados en esta descripción por referencia, se conoce, de forma general como se describió anteriormente, un procedimiento para el tratamiento térmico posterior del producto de desdoblamiento obtenido por el desdoblamiento del hidroperóxido de cumeno, catalizado por un ácido. En la preparación de fenol a partir de cumeno por el procedimiento de Hock descrito, el cumeno se oxida a hidróxido de cumeno (CHP) en una primera etapa de reacción, conocida como oxidación, y, posteriormente, el CHP se concentra hasta un 65 a 90% en peso mediante destilación por vacío, proceso denominado concentración. En una segunda etapa de reacción, conocida como desdoblamiento, el CHP se escinde en un compuesto fenólico y una cetona por la acción de un ácido, generalmente el ácido sulfúrico. En esta etapa, el dimetil fenil carbinol (DMPC) formado durante la oxidación, se escinde parcialmente, en una reacción de equilibrio, en α -metil estireno (AMS) y agua, mientras que una parte adicional del DMPC reacciona con CHP para formar peróxido de dicumilo (DCP); el resto permanece en el producto de desdoblamiento. Después de la neutralización del producto de desdoblamiento, esta mezcla de productos se procesa por destilación.

Durante el desdoblamiento, parte del AMS forma compuestos de alto punto de ebullición (dímeros, cumilfenoles) que se eliminan como un residuo de la destilación. El AMS que queda todavía después de la neutralización, se hidrogena a cumeno durante la destilación y se recircula para su oxidación. El DMPC que no ha reaccionado en el desdoblamiento, va como compuesto de alto punto de ebullición al residuo, y parte de él reacciona adicionalmente en las columnas de fenol caliente para formar AMS, a partir del cual, a su vez, se forman componentes secundarios de alto punto de ebullición. El DCP es estable a temperaturas de desdoblamiento habituales (de 50 a 70°C). En las columnas de fenol caliente, éste se descompone térmicamente para formar subproductos. Por otra parte, en presencia de un ácido, el DCP se puede escindir en fenol, acetona y AMS, a temperaturas superiores a 80°C. Es, por tanto, ventajoso hacer reaccionar completamente el DMPC residual y el DCP formado en el desdoblamiento, inmediatamente después de éste, por medio de un aumento dirigido de la temperatura en presencia del ácido utilizado como catalizador en el desdoblamiento. De esta forma, el DMPC se convierte, prácticamente en su totalidad, a AMS, y el DCP se convierte completamente a fenol, acetona y, también, AMS:

Este tratamiento térmico posterior del producto de desdoblamiento, ya se había descrito en el documento US 2.757.209, en el que se usaron temperaturas superiores a 100°C, especialmente entre 110°C y 120°C. El objetivo de este tratamiento térmico posterior era completar la deshidratación del DMPC a AMS. Contrastando con esto, el documento US 4.358.618 describe un tratamiento térmico posterior que tiene como objetivo completar la conversión del DCP formado en el desdoblamiento en fenol, acetona y AMS, utilizando temperaturas entre 120 y 150°C. El documento US 5.254.751 describe un tratamiento térmico posterior con el mismo objetivo que en el documento US 4.358.618, usando temperaturas entre 80 y 100°C. Finalmente, en el documento DE 197 55 026 A1, el tratamiento posterior se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas superior a 150°C. De acuerdo con esto, el intervalo de temperaturas óptimo especificado para el tratamiento térmico posterior del producto de desdoblamiento de la producción de fenol difiere ampliamente en las divulgaciones anteriores a esta descripción.

En la divulgación del documento US 5.463.136 se apunta que se requiere un enfriamiento efectivo, y particularmente un control de la temperatura, para inhibir la reacción en las conducciones de transporte, evitando la formación de burbujas y vapor que podrían producir cavitación en la bomba de transporte y, por tanto, provocar un fallo general del procedimiento. Además, se requiere un enfriamiento efectivo como una primera etapa para parar la reacción, antes de la neutralización del producto de reacción. El documento US 2.663.735 propone la eliminación del calor de reacción mediante la evaporación de acetona y el control de la temperatura por alimentación del reactor con acetona, como una alternativa al uso de agua de refrigeración.

En todos estos procedimientos descritos previamente, el producto de desdoblamiento se calienta, en primer lugar, por medio de vapor en los intercambiadores térmicos para el tratamiento térmico posterior y, después de un tiempo de reacción suficiente, se enfría de nuevo por medio de agua en los intercambiadores térmicos. En dependencia con la temperatura seleccionada para el tratamiento térmico posterior, éste requiere cantidades significativas de vapor y de agua de refrigeración. Los autores de esta descripción han encontrado que el aumento de depósitos de subproductos de alto punto de ebullición en los intercambiadores térmicos (incrustaciones) del tratamiento térmico posterior, que generalmente ocurre a una temperatura superior a 100°C, especialmente superior a 120°C, está asociado con una disminución drástica en la transferencia térmica. Particularmente, en los aparatos para el calentamiento del producto por medio de vapor, se produce formación de depósitos orgánicos sobre las superficies calientes de intercambio térmico en el lado del producto, de forma que estos aparatos se tiene que limpiara a intervalos de tiempo relativamente cortos, de unas pocas semanas. Además, estas incrustaciones aumentan a medida que aumenta la temperatura.

Los documentos DE 100 21 482 A1 y EP 1 151 985 A1 proponen, por tanto, un procedimiento para el tratamiento térmico posterior del producto de desdoblamiento obtenido por el desdoblamiento del hidróxido de cumeno, que

muestra, no sólo una alta selectividad, sino también un bajo coste de energía y una alta disponibilidad, debido a que evita las incrustaciones. Este procedimiento para el tratamiento térmico posterior del producto de desdoblamiento de hidróxido de cumeno, catalizado por un ácido, en fenol y acetona, en el que el producto de desdoblamiento se que se va a tratar térmicamente se calienta en un reactor y en el que el calor de reacción, que se produce de, al menos, una reacción exotérmica en ese reactor, se utiliza para el calentamiento del producto de desdoblamiento que se va a tratar térmicamente en el reactor, alcanzando un alto grado de selectividad del tratamiento posterior, en combinación con una disminución de los costes de energía y un periodo de operación mayor de los intercambiadores térmicos, debido a que se evitan las incrustaciones. El procedimiento de los documentos DE 100 21 482 A1 y EP 1 151 985 A1 se proporciona para el tratamiento térmico posterior del producto de desdoblamiento del hidróxido de cumeno, catalizado por un ácido, en fenol y acetona, en el que el producto de desdoblamiento que se va a tratar térmicamente se calienta en un reactor, el que el calor de reacción, que se produce de, al menos, una reacción exotérmica en ese reactor, se utiliza para el calentamiento del producto de desdoblamiento que se va a tratar térmicamente en el reactor.

Asimismo, se propone un reactor para la preparación de fenol y acetona por desdoblamiento, catalizado por un ácido, de hidróxido de cumeno, que tiene, al menos, dos regiones en las que, al menos, una región está equipada con un aparato para eliminar el calor y, al menos, una región adicional tiene características de caudal continuo. El aparato descrito tiene la ventaja de que el desdoblamiento real de CHP y el tratamiento térmico posterior se pueden combinar en un reactor, la descripción del cual se incorpora en esta memoria descriptiva por referencia. El procedimiento de los documentos de DE 100 21 482 A1 y EP 1 151 985 A1 tiene la ventaja de que, comparado con los procedimientos convencionales anteriores, requiere significativamente menos vapor para el calentamiento del producto que se va a someter a tratamiento térmico posterior. Si el calor de reacción liberado en el tratamiento térmico posterior del producto de desdoblamiento es suficiente, el uso de vapor para el calentamiento del producto de desdoblamiento se puede omitir enteramente. Contrastando con los procedimientos de otros aparatos en los que el vapor, u otro medio adecuado para transferir el calor, se usa continuamente para el calentamiento del producto de desdoblamiento, las incrustaciones se forman a un nivel significativamente menor, o no se forman en absoluto, utilizando el procedimiento de la invención para el tratamiento del producto de desdoblamiento.

En una forma de realización preferida de un procedimiento de la invención, la primera fracción comprende, al menos, el 75% de una cetona presente en el producto de desdoblamiento antes de la etapa de destilación.

En una forma de realización particularmente útil del procedimiento de la invención se obtiene, al menos, una fracción que contiene fenol con un contenido inferior a 300 ppm, preferentemente menor de 30 ppm, de hidroxiacetona.

Preferentemente, se obtiene una fracción adicional que comprende, al menos, hidroxiacetona, cumeno y agua y se separa una fracción posterior en una fase orgánica y una fase acuosa. Preferentemente, la fase orgánica y/o acuosa se introduce de nuevo en la columna, al menos parcialmente.

En una forma útil de realización del procedimiento de la invención, la mezcla de productos de desdoblamiento comprende α -metilestireno, y/o la mezcla de productos de desdoblamiento tiene una concentración de fenol del 20 al 90% en peso.

Preferentemente, en el procedimiento de la invención, la mezcla de productos de desdoblamiento tiene una concentración de hidroxiacetona de entre 300 ppm y el 5% en peso.

El procedimiento de la invención se puede usar en un procedimiento mejorado de preparación de fenol que incluye el procesamiento por destilación de las mezclas obtenidas como parte de las mezclas de productos de desdoblamiento generadas en el desdoblamiento de hidróxido de cumeno (CHP) en acetona y fenol, con un procesamiento posterior de la mezcla de productos de desdoblamiento. El procedimiento de la invención se usa, preferentemente, para la separación de fenoles de una mezcla que comprende, al menos, acetona, cumeno, agua y fenol y que es una mezcla de productos de desdoblamiento obtenida por desdoblamiento de CHP.

Los objetivos anteriores, y otros objetivos, se obtienen adicionalmente mediante un aparato para la separación de fenol a partir de una mezcla que comprende, al menos, acetona, cumeno, agua y fenol, que comprende, al menos, una columna de destilación que tiene unas dimensiones tales que se puede recuperar, al menos, una fracción que contiene cumeno y/o α -metilestireno por una toma lateral de la columna, localizada por encima de la entrada lateral para la alimentación de la mezcla de productos de desdoblamiento, y se puede recuperar una fracción, que contiene fenol con un contenido de hidroxiacetona inferior a 300 ppm, en la base de la columna, y tiene una toma en la parte superior de la columna para la recuperación de una primera fracción que comprende acetona; estando caracterizado dicho aparato porque la columna de destilación comprende también un intercambiador térmico intermedio o tomas laterales para condensación, localizadas por encima de las tomas laterales y por debajo de la parte superior de la columna.

El aparato de la invención requiere un gasto significativamente inferior para su construcción, en comparación con los propuestos previamente, debido a que se requiere una cabecera de columna más pequeña y a que condensadores menos caros son suficientes para la recuperación de la primera fracción de la mezcla con, al menos, una eficacia de separación similar. Debido a que, probablemente, el intercambiador térmico intermedio mejora la relación de reflujo interno de la columna, también se puede esperar una eficacia de separación mejorada.

ES 2 300 791 T3

En una forma de realización útil, el aparato de la invención comprende adicionalmente, al menos, un aparato de separación de fases para la separación de las fases orgánicas de las fases acuosas.

En una forma de realización preferida del aparato de la invención la columna tiene, al menos, 20 bandejas.

La base del aparato según la invención se puede simplificar adicionalmente mediante un precalentador, localizado antes de una entrada lateral en estrecha proximidad a la columna, para el precalentamiento de la mezcla de productos de desdoblamiento antes de su entrada en la columna.

En una forma útil de realización de la invención, el aparato se caracteriza porque el precalentador está en conexión fluida de transferencia térmica con un intercambiador térmico, posterior a una salida del reactor de tratamiento térmico posterior. Esta forma de realización permite el uso del agua de refrigeración o del vapor generado a partir del enfriamiento de los productos después del tratamiento, para el precalentamiento de la alimentación de la columna, evitando, de esta forma, tanto la necesidad de descargar el calor del agua de refrigeración, como la necesidad de energía térmica, que de otro modo se proporcionaría, para el calentamiento correspondiente de la alimentación de la columna.

Una forma de realización de la invención más preferida, se caracteriza porque un intercambiador térmico, posterior a una salida del reactor de tratamiento térmico posterior, forma un precalentador, localizado antes de la entrada lateral de la columna. Así, la mezcla de productos de desdoblamiento, después de su enfriamiento para la neutralización y del almacenamiento intermedio para la eliminación de sales, se alimenta a través del intercambiador térmico posterior a la salida del reactor de tratamiento térmico posterior y, a continuación, en la columna de destilación. Así, la mezcla de productos de desdoblamiento neutralizada forma un medio de refrigeración para la mezcla de productos de desdoblamiento previa a la neutralización y se precalienta a la vez a aproximadamente la temperatura asociada con el tratamiento térmico posterior del producto de desdoblamiento obtenido por el desdoblamiento de hidróxido de cumeno, catalizado por un ácido. Por tanto, se pueden ahorrar grandes cantidades de agua de refrigeración y de energía térmica, lo que mejora significativamente la eficiencia de coste por el uso de un aparato según la invención respecto de aquellos de la técnica anterior.

El procedimiento y el aparato de la invención se describen a continuación por medio de ejemplos, para el procesamiento por destilación de una mezcla obtenida por el desdoblamiento homogéneo de CHP, catalizado por un ácido, y el procesamiento posterior de la mezcla de productos de desdoblamiento, sin que el procedimiento se restrinja a esta forma de realización. Esta mezcla se obtiene como parte de la mezcla de productos de desdoblamiento mediante la separación de una fracción de acetona cruda a partir de la mezcla de productos de desdoblamiento.

El procedimiento de la invención para separar fenol a partir de una mezcla que comprende, al menos, acetona, cumeno, agua y/o hidroxiacetona y fenol, comprende el fraccionamiento de la mezcla mediante, al menos, una etapa de destilación fraccionada y, opcionalmente, al menos, una etapa de separación de fases, de forma que se obtenga, al menos, una fracción que contiene fenol que contenga, preferentemente, menos de 300 ppm de hidroxiacetona. Esta fracción que contiene fenol se obtiene, preferentemente, mediante un procedimiento en el que se lleva a cabo una única etapa de destilación fraccionada y, opcionalmente, una única etapa de separación de fases.

Antes de la separación del fenol, la mezcla tiene, preferentemente, una concentración de fenol del 20 al 90% en peso, particularmente preferible del 40 al 70% en peso. La mezcla puede tener una concentración de hidroxiacetona de entre 300 ppm y el 5% en peso.

Además de los compuestos mencionados, la mezcla podría comprender también compuestos adicionales como tales como α -metilestireno (AMS), cumeno, agua, fenilbutenos, metilbenzofurano (MBF), dimetil fenil carbinol (DMPC), cresoles, por ejemplo o-cresol, óxido de mesitilo (MO), n-propilbenceno, isopropilfenol, compuestos de carbonilo tales como 3-metilciclopentenona, (metil) isobutil cetona o 2-fenilpropionaldehído, sec-butilbenceno, terc-butilbenceno, metilbencenos, por ejemplo dimetilbenceno, acetofenona (AP), cetona, ácidos o aldehídos.

El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en variantes diferentes, pero todas ellas comprenden, al menos, una etapa de destilación.

En una forma de realización del procedimiento de la invención, la mezcla se fracciona en, al menos, una etapa de destilación fraccionada, preferentemente en una etapa única de destilación solamente, de tal forma que se obtenga una primera fracción que comprende acetona, una segunda fracción que contiene fenol, preferentemente, con menos de 300 ppm de hidroxiacetona, y una tercera fracción que comprende, al menos, hidroxiacetona, cumeno y agua, y esta última fracción se separa en una fase orgánica y en una fase acuosa mediante una etapa de separación de fases.

En esta forma de realización del procedimiento de la invención, se alimenta, en primer lugar, un aparato de destilación, preferentemente una columna de destilación, con la mezcla a partir de la que se va a separar el fenol. La columna de destilación tiene que estar configurada de forma que sea posible fraccionar la mezcla para obtener, al menos, una fracción que comprende acetona, una fracción que contiene fenol y, al menos, una fracción adicional que comprenda, al menos, cumeno, agua e hidroxiacetona. La mezcla se alimenta, preferentemente, en la columna en una entrada lateral, preferentemente, en una posición en la que la columna tenga una potencial de separación del 25 al 85%, particularmente preferido del 40 al 60%. La columna se opera de forma que se pueda recuperar una fracción que contenga fenol en forma líquida en el fondo de la columna. La fracción que contiene fenol, que se separa en el

fondo de la columna y que preferentemente tiene una concentración de hidroxiacetona inferior a 300 ppm, se trata, preferentemente, como fenol crudo para su procesamiento adicional.

La temperatura en el fondo de la columna es, preferentemente, de 120 a 230°C, particularmente preferido de 180 a 195°C. La temperatura en la parte superior de la columna es, preferentemente, inferior a 65°C, particularmente preferido de aproximadamente 55°C a 60°C, a presión estándar. La temperatura en la parte superior de la columna se selecciona siempre de forma que la temperatura de la parte superior sea inferior a la temperatura del fondo. La presión en la columna puede ser de 0,1 a 4 barías. La columna de destilación está preferentemente sometida a presión atmosférica. La temperatura deseada en la parte superior de la columna se obtiene al eliminar el calor de la columna de destilación mediante un intercambiador térmico en la columna.

En la forma de realización del procedimiento de la invención, una tercera fracción que comprende el compuesto alquilarilo que no ha reaccionado (cumeno) y la hidroxiacetona se retiran como un flujo lateral, estando situada la toma del flujo lateral por encima del punto de alimentación de la mezcla de productos de desdoblamiento de la columna, y estando situada la toma de calor por encima de la toma de flujo lateral de la tercera fracción. La toma del flujo lateral está localizada, adecuadamente, por encima del punto de alimentación de la mezcla.

Alternativamente o, además de, la mezcla de productos de desdoblamiento, antes de su alimentación en la columna de destilación, se calienta a una temperatura superior a 70°C, a presión estándar, preferentemente a una temperatura superior a 100°C, más preferentemente a una temperatura entre 110°C y 180°C, lo más preferente a una temperatura de 140°C a 146°C, para reducir la energía necesaria para el calentamiento del fondo de la columna.

Lo más preferente es que la energía térmica para la etapa de precalentamiento se obtenga a partir del enfriamiento del producto de desdoblamiento, después del tratamiento térmico posterior del producto de desdoblamiento obtenido por desdoblamiento de hidróxido de cumeno, catalizado por un ácido. Tal producto tiene que enfriarse de aproximadamente 150°C a aproximadamente 40°C para inhibir la reacción adicional incontrolada de la mezcla de productos de desdoblamiento antes de la neutralización.

En las formas de realización del procedimiento de la invención, el fenol obtenido a partir de la alimentación de la mezcla, preferentemente, no sólo contiene menos de 300 ppm de hidroxiacetona, preferentemente 30 ppm, sino que también está desprovisto de impurezas tales como fenilbutenos, metilbenzofurano (MBF), óxido de mesitilo (MO), n-propilbenceno, isopropilfenol, compuestos de carbonilo tales como 3-metilciclopentenona, (metil) isobutil cetonas o 2-fenilpropionaldehído, sec-butilbenceno, terc-butilbenceno, metilbencenos, por ejemplo dimetilbenceno. Estas impurezas se separan de la mezcla junto con el α -metilestireno (AMS), cumeno y agua mediante la toma de vapor lateral de la columna de destilación.

Las fracciones obtenidas según la invención se pueden procesar adicionalmente por procedimientos conocidos en la técnica anterior.

El procedimiento de la invención para la separación de fenol de mezclas de productos de desdoblamiento que comprenden, al menos, hidroxiacetona, cumeno, agua y fenol, se lleva a cabo, preferentemente, en un aparato según la invención.

El aparato para la separación de fenol de una mezcla que comprende, al menos, acetona, cumeno, agua y fenol, que comprende, al menos, una columna de destilación que tiene unas dimensiones tales que, al menos, una fracción que contiene cumeno y/o α -metilestireno se puede recuperar en una toma lateral de la columna, localizada por encima de la entrada lateral para la alimentación de la mezcla de productos de desdoblamiento, y una fracción, que contiene fenol con un contenido de hidroxiacetona inferior a 300 ppm, se puede recuperar en la base de la columna, y tiene una toma en la parte superior de la columna para la recuperación de una primera fracción que comprende acetona; comprendiendo también la columna de destilación un intercambiador térmico intermedio, localizado por encima de las tomas laterales. Preferentemente, el aparato comprende además, al menos, un aparato de separación de fases para la separación de las fases orgánicas de las fases acuosas.

Preferentemente, el precalentador está localizado antes de la entrada lateral, en estrecha proximidad con la columna, para el precalentamiento de la mezcla de productos de desdoblamiento antes de su entrada en la columna de destilación.

Según la invención, el precalentador está en conexión fluida de transferencia de calor con un intercambiador térmico, posterior a una toma del reactor de tratamiento térmico posterior. Esta forma de realización permite el uso del agua de refrigeración o del vapor generado a partir del enfriamiento de los productos después del tratamiento, para el precalentamiento de la alimentación de la columna, evitando, de esta forma, tanto la necesidad de descargar el calor del agua de refrigeración, como la necesidad de energía térmica, que de otro modo se proporcionaría, para el calentamiento correspondiente de la alimentación de la columna.

Sin embargo, en una forma de realización de la invención más preferida, un intercambiador térmico, posterior a una salida del reactor de tratamiento térmico posterior, forma un precalentador, localizado antes de la entrada lateral de la columna. Así, la mezcla de productos de desdoblamiento, después de su enfriamiento para la neutralización y de su almacenamiento intermedio para la eliminación de sales, se alimenta a través del intercambiador térmico

posterior a la salida del reactor de tratamiento térmico posterior y, a continuación, en la columna de destilación. Así, la mezcla de productos de desdoblamiento neutralizada forma un medio de refrigeración para la mezcla de productos de desdoblamiento previa a la neutralización y se precalienta a la vez a aproximadamente la temperatura asociada con el tratamiento térmico posterior del producto de desdoblamiento producido a partir del desdoblamiento de hidróxido de cumeno, catalizado por un ácido. Por tanto, se pueden ahorrar grandes cantidades de agua de refrigeración y de energía térmica, mejorando significativamente la eficacia de coste por el uso de un aparato según la invención respecto de aquellos de la técnica anterior.

La columna de destilación tiene, preferentemente, al menos, 20, más preferentemente de 40 a 100, placas o bandejas teóricas. En una forma de realización particularmente preferida del aparato de la invención, éste tiene una toma lateral por la que se puede recuperar una fracción que comprende, al menos, un ácido orgánico, localizada entre el punto de alimentación de la mezcla y la base de la columna. El ácido orgánico presente en la fracción puede ser, por ejemplo, ácido acético, ácido oxálico, ácido fórmico o ácido butírico o una mezcla que comprende, al menos, uno de estos ácidos.

Como aparato separador de fases, el aparato de la invención tiene, preferentemente, al menos, un decantador.

Se puede obtener fenol por un procedimiento de la invención. Este fenol, preferentemente, tiene un contenido en hidroxiacetona inferior a 300 ppm, particularmente preferido inferior a 30 ppm. Asimismo, por medio del procedimiento de la invención, se puede obtener una mezcla que contiene cumeno y/o AMS con un contenido reducido de hidroxiacetona.

El procedimiento de la invención y el aparato de la invención se muestran por medio de los ejemplos en las Figuras 1 a 6, sin que el procedimiento o el aparato se restrinjan a estas formas de realización.

Figura 1: es una vista esquemática de una primera forma de realización de un procedimiento y de un aparato de la invención;

Figura 2: es una vista esquemática de otro aspecto de una forma de realización de la invención con respecto al tratamiento térmico posterior;

Figura 3: es una vista esquemática de una forma de realización de la invención usando un precalentador especializado;

Figura 4: es una vista esquemática de una forma de realización de la invención preferida;

Figura 5: es una vista esquemática de una forma de realización de la invención alternativa; y

Figura 6: es una vista esquemática de una forma de realización de la invención alternativa preferida con respecto a las formas de realización mostradas en la Figura 3.

La figura 1 muestra esquemáticamente una forma de realización de un procedimiento y un aparato de la invención. El aparato de la invención comprende una columna de destilación 1 que tiene una entrada lateral 2 a través de la que se alimenta la mezcla de productos de desdoblamiento con el propósito de separar fenol. En la parte superior 3 y en el fondo 4 de la columna 1, se recuperan la primera fracción A que comprende vapor de acetona y la segunda fracción B que comprende fenol, respectivamente. La columna de destilación 1 del aparato de la invención tiene, en la base 4 de la columna, un intercambiador térmico 5, por medio del cual se puede introducir la energía térmica apropiada dentro de la columna 1.

A partir de una toma de flujo lateral 6, que está dispuesta por encima de la entrada 2, se puede recuperar la tercera fracción que comprende, al menos, cumeno, hidroxiacetona y agua, que, preferentemente, se conduce a través de un aparato de separación de fases 7. Parte de las fases orgánica y acuosa formadas en este aparato de separación de fases se pueden volver a introducir en la columna de destilación a través de las conducciones 8. La parte restante de la fase orgánica C que comprende, al menos, cumeno y/o α -metilestireno, se pueden someter a un procesamiento adicional. Asimismo, parte de la fase acuosa D se puede volver a introducir, en forma líquida o de vapor, en la columna de destilación 1 mediante la conducción 9. La parte restante de la fase acuosa D puede transportar, mediante la conducción 10, para su utilización o procesamiento. La columna de destilación 1 tiene un intercambiador térmico intermedio 11 dispuesto en la columna 1 por encima de la toma de flujo lateral 6. El intercambiador térmico intermedio 11 reduce la temperatura de la parte superior 3 de la columna 1, preferentemente, a menos de 65°C, particularmente preferente de aproximadamente 55°C a 60°C, a presión estándar, por lo que provoca una parte de los vapores que al condensarse mejoran el reflujo interno. La temperatura en la parte superior 3 de la columna 1 se selecciona siempre de forma que la temperatura en la parte superior 3 sea inferior que la temperatura en el fondo 4. Los compuestos de alto punto de ebullición en la columna 1 se condensan mediante el intercambiador térmico intermedio 11 y, de esta forma, se aumenta la fracción de reflujo interno de la columna 1. De acuerdo con esto, se mejora la separación de la primera fracción A, que comprende acetona, para su recuperación en la parte superior 3 de la columna 1 y se puede construir una cabecera de columna más pequeña, ahorrando de esta forma en la inversión monetaria. Además, se puede seleccionar un refrigerador del reflujo 12 para la primera fracción A, que comprende acetona, recuperada en la parte

superior 3 de la columna 1, más pequeño que antes, ahorrando así en la inversión y en los costes de operación y en las grandes cantidades de agua de refrigeración.

La primera fracción A, que comprende vapor de acetona, retirada de la columna 1 se transporta por la conducción 18 a una columna de purificación 13 para su purificación adicional por destilación, de una forma conocida. La acetona pura E se podría recuperar por una toma lateral 14 de la columna 13. Un flujo de desecho F se retira desde el fondo de la columna 13 para su descarga o procesado.

El extremo caliente del intercambiador térmico intermedio 11, en la columna 1, se conecta por la conducción 15 con el fondo del calentador 16 de la columna de purificación 13, para alimentar agua de refrigeración desde el intercambiador térmico intermedio 11, a una temperatura de más de aproximadamente 65°C, a un calentador 16 para calentar el fondo de la columna 13. El agua de refrigeración se lleva de nuevo, por la conducción 17, al intercambiador térmico intermedio 11 después de pasar por el calentador 16. En un procedimiento industrial típico, se puede ahorrar de una forma significativa la energía de refrigeración de la cabecera, en la parte superior 3 de la columna 1, a la vez que la acetona cruda se puede destilar completamente sin vapor, que de otra forma se habría requerido para calentar el fondo de la columna de purificación 13.

Sin embargo, en una forma de realización de la invención preferida, como la mostrada en la Figura 4, en lugar de integrarse un intercambiador térmico intermedio 11 en la columna 1, los vapores se extraen directamente desde la columna a través de la toma de vapor lateral 31 y se conducen al fondo del calentador 16 de la columna de purificación 13. En el calentador 16, los vapores de la toma 31 se condensan, por lo que se calienta el fondo de la columna de purificación 13 más efectivamente. Posteriormente, el material condensado se lleva de nuevo a la columna de destilación y se alimenta a través de la entrada lateral de retorno 32. Así, se piensa que el efecto de ahorro de energía de la presente invención es el mejor. Además, no se necesita proporcionar un intercambiador térmico grande en la región superior de la columna de destilación 1, que podría estar a aproximadamente 40 metros para una columna industrial, posición en la que sería difícil de alcanzar para su mantenimiento y limpieza. Además, la parte superior de la columna 1 está significativamente más simplificada y es más pequeña, por lo que es menos cara y permite una construcción más fuerte que resiste altas velocidades del viento.

En una forma de realización alternativa, mostrada en la Figura 5, el material condensado desde el fondo de la columna de purificación 13 se alimenta por una válvula de tres pasos opcional 33 o por un separador para el flujo de desecho F, en el extremo frío del intercambiador térmico intermedio 11 y vuelve a la columna de purificación 13 después de haberse calentado por captación de calor del intercambiador térmico intermedio 11.

La Figura 2 muestra esquemáticamente una forma de realización adicional del procedimiento de la invención. Una disposición de un reactor para un procedimiento de tratamiento térmico posterior del producto de desdoblamiento obtenido por desdoblamiento de hidroperóxido de cumeno, como se describe en los documentos DE 100 21 482 A1 y EP 1 151 985 A1, se designa como 20 de forma general. Este procedimiento para tratamiento térmico posterior del producto obtenido por desdoblamiento de hidroperóxido de cumeno, catalizado por un ácido, en fenol y acetona, en el que el producto de desdoblamiento que se tiene que tratar térmicamente se calienta en un reactor y en el que el calor de reacción de, al menos, una reacción exotérmica que tiene lugar en ese reactor, se utiliza para el calentamiento del producto de desdoblamiento que se va a tratar térmicamente en el reactor 21, alcanza un alto grado de selectividad del tratamiento posterior, en combinación con una disminución de los costes de energía y un periodo de operación mayor de los intercambiadores térmicos 22 y 23, debido a que se evitan las incrustaciones.

La mezcla de productos de desdoblamiento G deja al reactor 21 a una temperatura de aproximadamente 150°C y necesita enfriarse a aproximadamente 40°C para inhibir la reacción antes de la neutralización (no mostrado). Normalmente, los intercambiadores térmicos 22 y 23 llevan a cabo un enfriamiento en dos etapas, de forma que el primer intercambiador térmico 22 proporciona una reducción significativa de la temperatura hasta aproximadamente 57°C, y el segundo intercambiador térmico 23 controla efectivamente la temperatura del flujo de la mezcla de productos de desdoblamiento G a 40°C.

En la técnica anterior, el calor del intercambiador térmico 22 se descarga en el ambiente. Según la invención y como se muestra en la Figura 3, el intercambiador térmico intermedio está acoplado a un precalentador 24 antes de la entrada 2 de la columna 1, de forma que el agua caliente o el vapor procedente del intercambiador térmico 22 se transporta a través de la conducción 25, a una temperatura de aproximadamente 148°C, hasta el precalentador 24. El agua fría procedente del precalentador 24, que tiene una temperatura de aproximadamente 57°C, se lleva de nuevo directa o indirectamente a través de la conducción 26 hasta el intercambiador térmico 22. Así, la mezcla de productos de desdoblamiento G' neutralizados para la alimentación en la columna 1 por la entrada 2, se precalienta a una temperatura de aproximadamente 145°C. De acuerdo con esto, el fondo de la columna 1 necesita que el intercambiador térmico 5 introduzca significativamente menos energía para mantener el fondo al nivel de temperatura requerido para el procedimiento de separación.

Sin embargo, se prefiere utilizar directamente el flujo de alimentación G' por la columna de destilación 1 para el enfriamiento del flujo de la mezcla de productos de desdoblamiento G cuando deja el reactor 21. El flujo de alimentación G', después de su neutralización y de su almacenamiento en un tanque intermedio para la eliminación de las sales y para la producción de un flujo tampón, tiene típicamente una temperatura de aproximadamente 40°C o inferior. El flujo de alimentación G' se dirige por la conducción 26 a un intercambiador térmico 22 próximo a la salida del reactor

ES 2 300 791 T3

21, y se retira del intercambiador térmico a aproximadamente 150°C, alimentándose en la columna de destilación 1 por la conducción 25 hasta la entrada lateral 2 de la columna de destilación 1. Esta forma de realización proporciona, además, una eficiencia de energía mejorada y el uso de energía térmica que se puede obtener a partir del tratamiento térmico posterior en el reactor 21.

En un procedimiento industrial típico, se puede ahorrar la mayor parte de la energía de refrigeración requerida para el enfriamiento de la mezcla de productos de desdoblamiento antes de su neutralización y, al mismo tiempo, la alimentación G' por la columna de destilación 1 se puede precalentar significativamente sin necesidad de vapor adicional, que de otra forma se requeriría para el calentamiento adicional del fondo de la columna 1.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de compuestos fenólicos que comprende:

- i) oxidar un compuesto alquilarilo para producir una mezcla de reacción que comprende un hidroperóxido de alquilarilo y el compuesto alquilarilo que no ha reaccionado;
- ii) someter el producto de la etapa i) a una reacción de desdoblamiento que resulte en una mezcla de productos de desdoblamiento que comprenda, al menos, un compuesto fenólico, una cetona, la hidroxiketona correspondiente y el compuesto alquilarilo que no ha reaccionado;
- iii) procesar las mezclas de productos de desdoblamiento de la etapa ii) por destilación, comprendiendo el procesamiento la separación de la mezcla de productos de desdoblamiento en, al menos, tres fracciones en una única etapa de destilación mediante:
 - alimentación de una columna de destilación con la mezcla de productos de desdoblamiento,
 - recuperación de una primera fracción, que comprende la cetona, en la parte superior de la columna de destilación,
 - recuperación de una segunda fracción, que comprende el compuesto fenólico, en el fondo de la columna de destilación, y
 - recuperación de una tercera fracción, que comprende el compuesto alquilarilo que no ha reaccionado y la hidroxiketona como un flujo lateral, por medio de lo cual se sitúa la toma del flujo lateral por encima del sitio de alimentación de la mezcla de productos de desdoblamiento en la columna de destilación,

que se **caracteriza** por

la recuperación de calor de la columna de destilación, situándose las tomas de calor por encima de las tomas del flujo lateral de la tercera fracción.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el calor recuperado a partir de la columna de destilación se usa para calentar una segunda columna de destilación para obtener cetona purificada a partir de la primera fracción.

3. El procedimiento según se reivindica en, al menos, una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que mezcla de productos de desdoblamiento es parte de una mezcla de productos de desdoblamiento obtenida por desdoblamiento de hidroperóxido de alquilarilo, catalizado por un ácido.

4. El procedimiento según se reivindica en una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el compuesto alquilarilo es el cumeno, el compuesto fenólico es fenol, la cetona es acetona y la hidroxiketona es hidroxiacetona.

5. El procedimiento según se reivindica en una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la mezcla de productos de desdoblamiento comprende agua adicionalmente.

6. El procedimiento según la reivindicación 4 ó 5, en el que la etapa de recuperación de calor a partir de la columna de destilación proporciona una temperatura a la parte superior de la columna inferior a 65°C, a presión estándar.

7. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que antes de la alimentación en la columna de destilación, la mezcla de productos de desdoblamiento se precalienta a una temperatura superior a 70°C, a presión estándar.

8. Un procedimiento para la separación de fenol a partir de mezclas de productos de desdoblamiento que comprenden, al menos, acetona, cumeno, agua y fenol, en, al menos, tres fracciones en una única etapa de destilación mediante:

- alimentación de una columna de destilación con la mezcla de productos de desdoblamiento,
- recuperación de una primera fracción, que comprende acetona, en la parte superior de la columna de destilación,
- recuperación de una segunda fracción, que comprende fenol sustituido o sin sustituir, en el fondo de la columna de destilación, y
- recuperación de una tercera fracción, que comprende, opcionalmente, hidroxiketona y cumeno como un flujo lateral, por medio de lo cual se sitúa la toma del flujo lateral por encima del sitio de alimentación de la mezcla de productos de desdoblamiento en la columna de destilación,

ES 2 300 791 T3

en el que antes de la alimentación en la columna de destilación, la mezcla de productos de desdoblamiento se precalienta a una temperatura entre 110°C y 180°C, a presión estándar.

5 9. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que la energía térmica para la etapa de precalentamiento se obtiene a partir de la refrigeración del producto de desdoblamiento después del tratamiento térmico posterior del producto de desdoblamiento obtenido por desdoblamiento de hidroperóxido de cumeno, catalizado por un ácido, antes de la neutralización de la mezcla de productos de desdoblamiento.

10 10. El procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la primera fracción comprende, al menos, el 75% de una cetona presente en el producto de desdoblamiento antes de la etapa de destilación.

15 11. El procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se obtiene, al menos, una fracción que contiene fenol que contiene menos de 300 ppm de hidroxiacetona.

12. El procedimiento según la reivindicación 11 ó 5, en el que se obtiene una fracción adicional que comprende, al menos, hidroxiacetona, cumeno y agua, separándose la última fracción en una fase orgánica y una fase acuosa.

20 13. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que la fase orgánica y/o la fase acuosa se vuelven a introducir en la columna, al menos parcialmente.

14. El procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla de productos de desdoblamiento comprende α -metilestireno.

25 15. El procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla de productos de desdoblamiento tiene una concentración de fenol del 20 al 90% en peso.

30 16. El procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla de productos de desdoblamiento tiene una concentración de hidroxiacetona de entre 300 ppm y el 5% en peso.

35 17. Un aparato para la separación de fenol a partir de una mezcla que comprende, al menos, acetona, cumeno, agua y fenol, que comprende, al menos, una columna de destilación que tiene unas dimensiones tales que se puede recuperar, al menos, una fracción que contiene cumeno y/o α -metilestireno por una toma lateral de la columna, localizada por encima de la entrada lateral para la alimentación de la mezcla de productos de desdoblamiento, y se puede recuperar una fracción, que contiene fenol con un contenido de hidroxiacetona inferior a 300 ppm, en la base de la columna, y tiene una toma en la parte superior de la columna para la recuperación de una primera fracción que comprende acetona; estando **caracterizado** dicho aparato porque la columna de destilación comprende también un intercambiador térmico intermedio, localizado por encima de las tomas laterales y por debajo de la parte superior de la columna.

40 18. El aparato según la reivindicación 17, que comprende adicionalmente, al menos, un aparato de separación de fases para la separación de las fases orgánicas de las fases acuosas.

19. El aparato según se reivindica en la reivindicación 17, en el que la columna tiene, al menos 20 bandejas.

45 20. El aparato según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, que comprende adicionalmente un precalentador, localizado antes de la entrada lateral en estrecha proximidad con la columna, para el precalentamiento de la mezcla de productos de desdoblamiento antes de su entrada en la columna.

50 21. El aparato según la reivindicación 20, **caracterizado** porque el precalentador está en conexión fluida de transferencia térmica con un intercambiador térmico, posterior a una salida del reactor de tratamiento térmico posterior.

55 22. El aparato según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, en el que un intercambiador térmico posterior a una salida del reactor de tratamiento térmico posterior, forma un precalentador localizado antes de la entrada lateral de la columna.

60

65

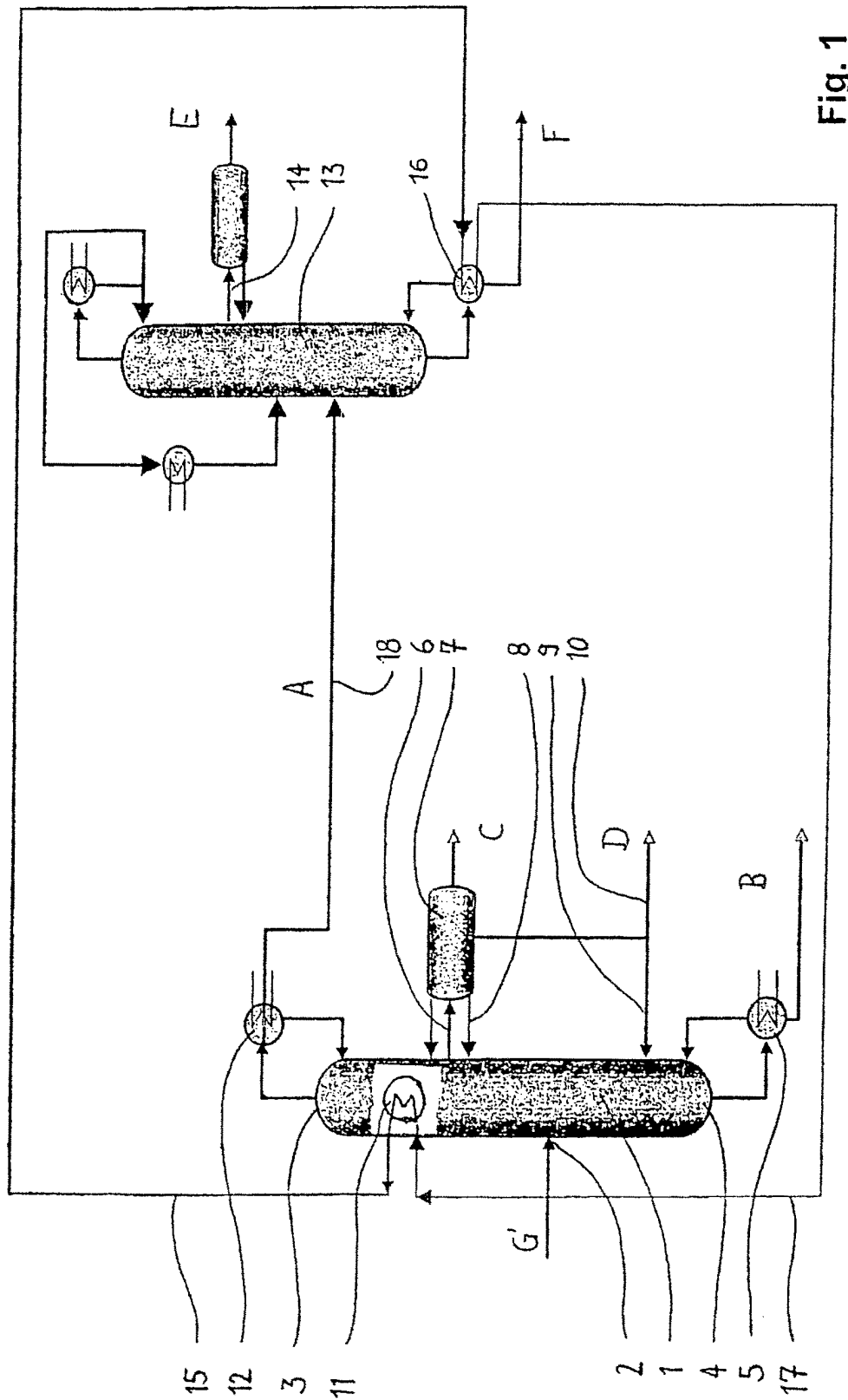


Fig. 1

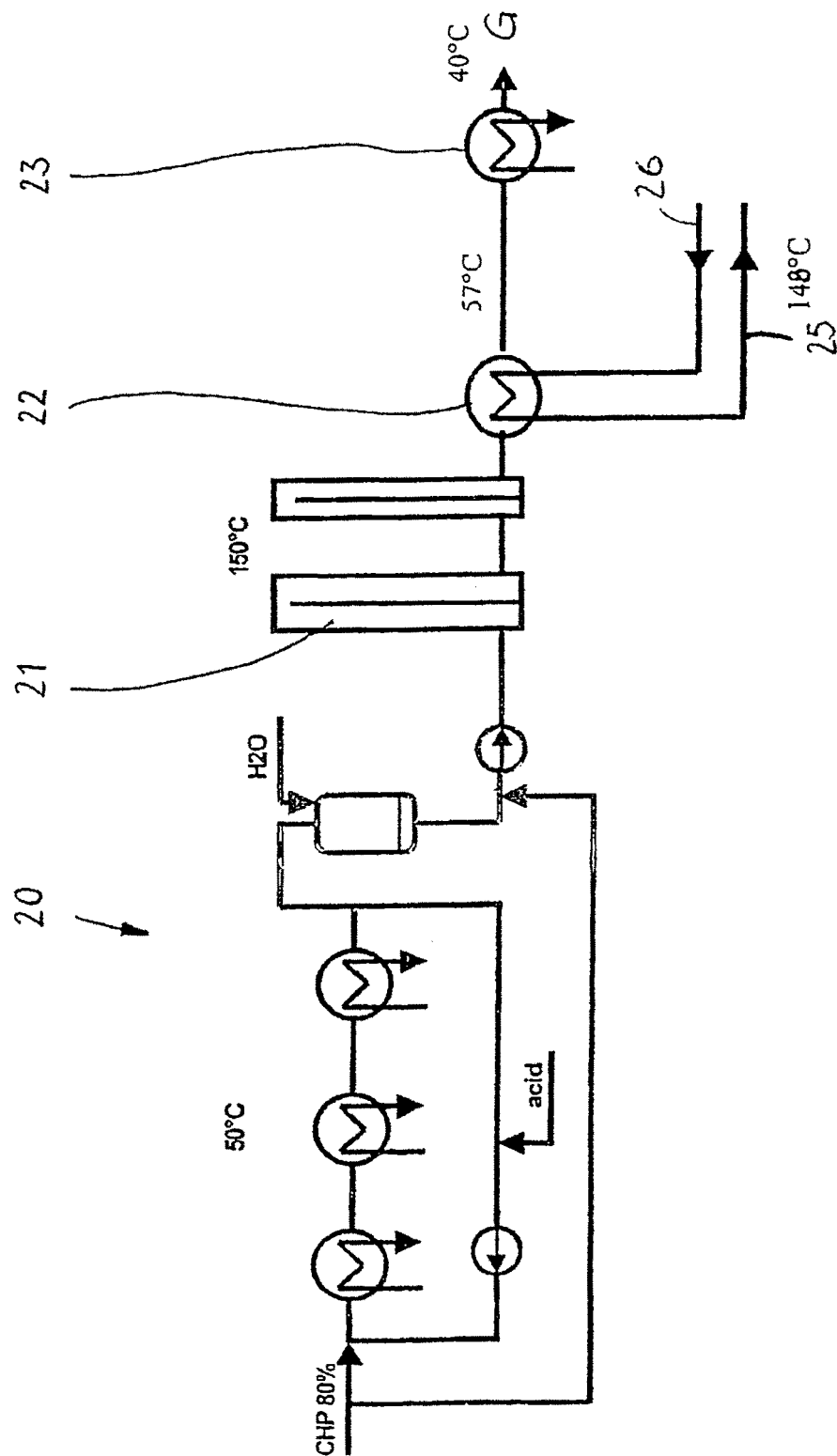
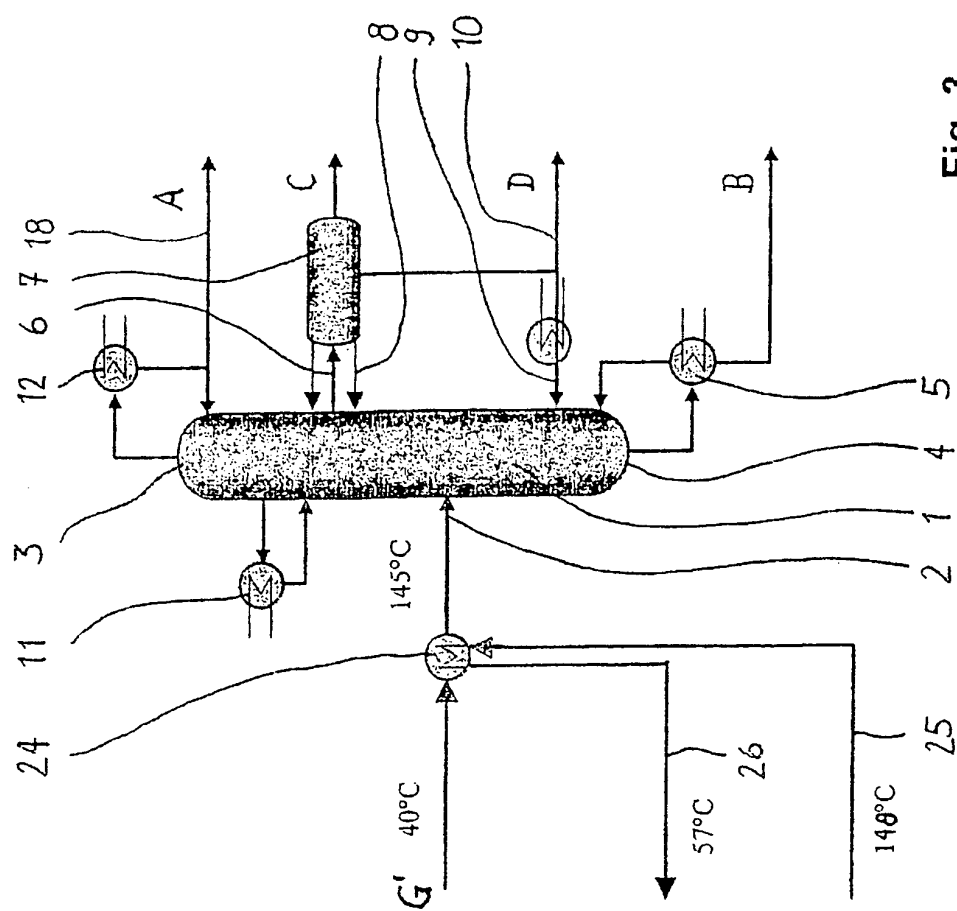


Fig. 2



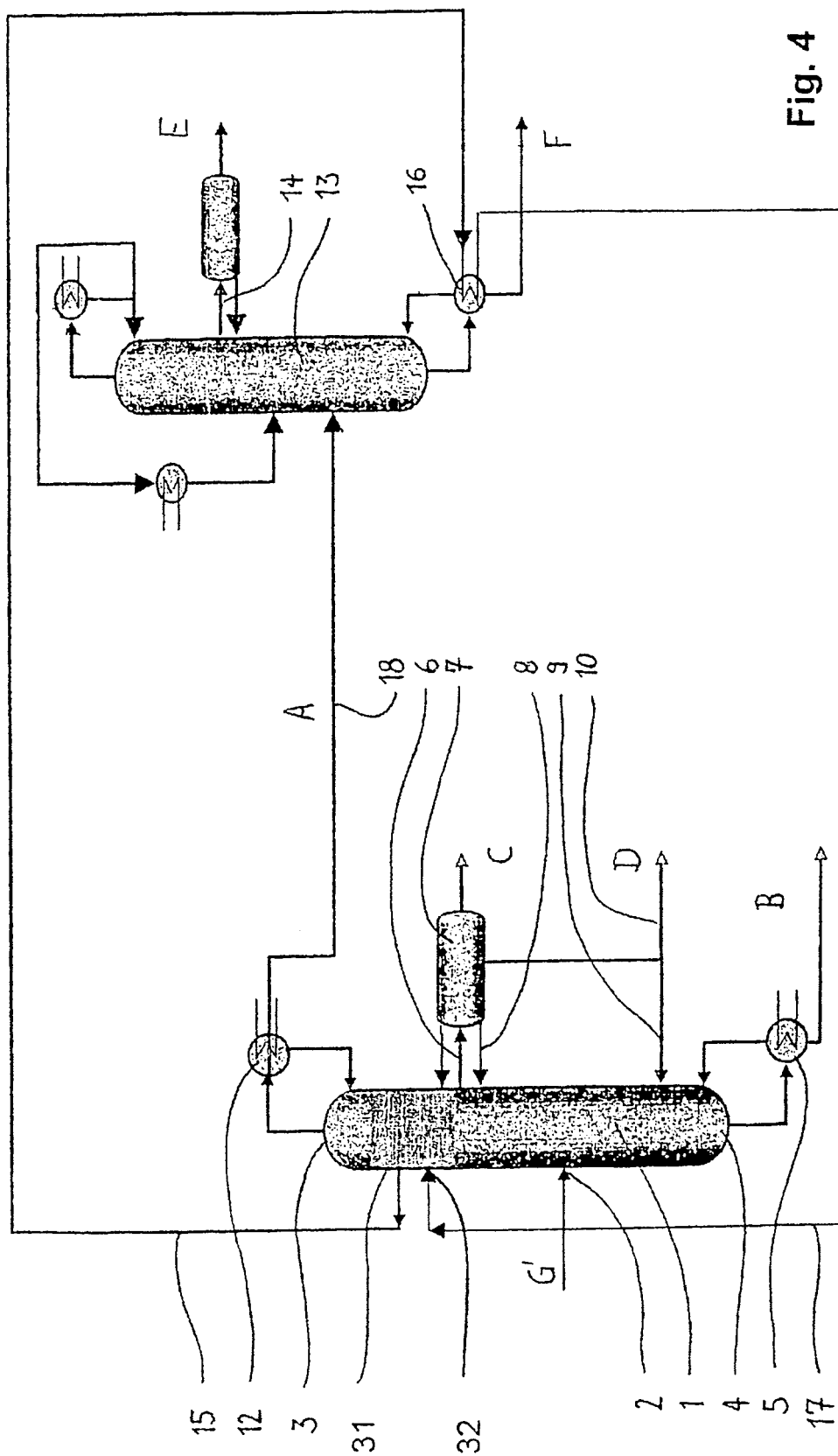


Fig. 4

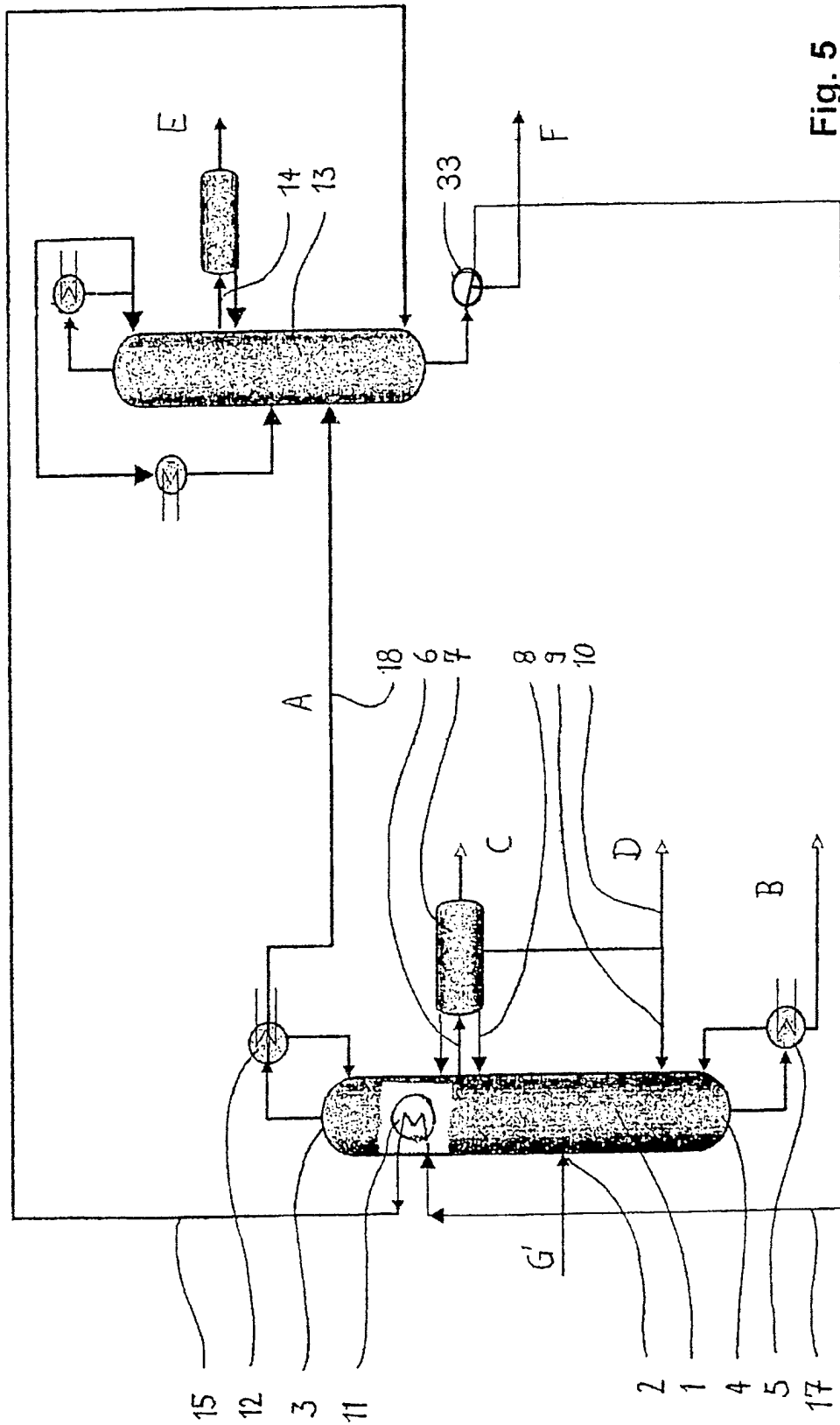


Fig. 5

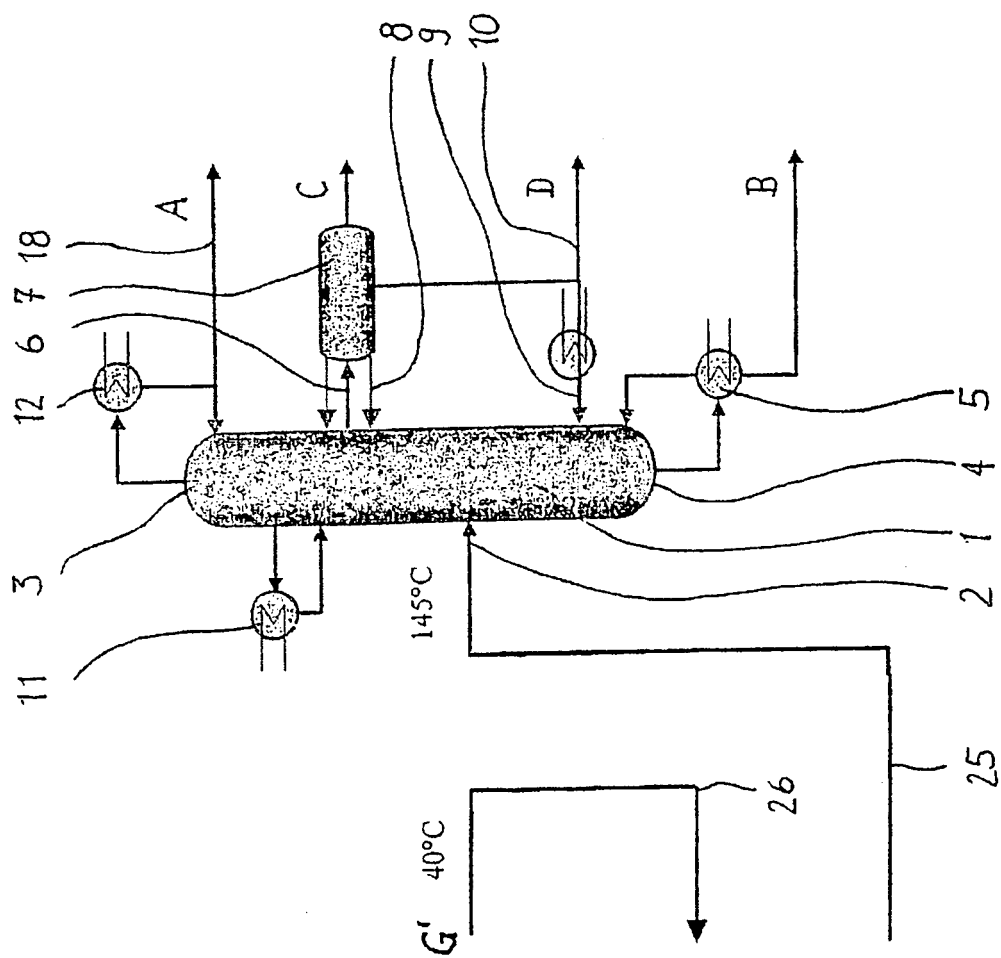


Fig. 6