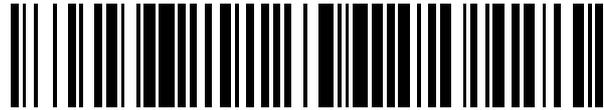


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 795**

51 Int. Cl.:

C07C 68/06 (2006.01)

C07C 69/96 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2005** **E 05814470 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013** **EP 1837328**

54 Título: **Proceso para la producción de carbonatos aromáticos**

30 Prioridad:

24.12.2004 JP 2004373401

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

21.11.2013

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION
(100.0%)
1-105, Kanda Jinbocho, Chiyoda-ku
Tokyo 101-8101, JP**

72 Inventor/es:

MIYAKE, NOBUHISA

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 430 795 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

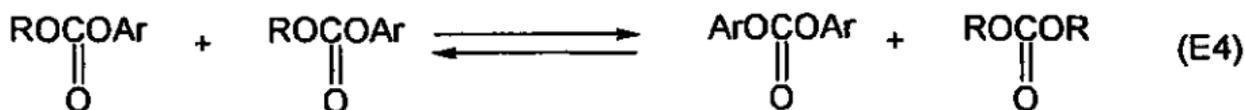
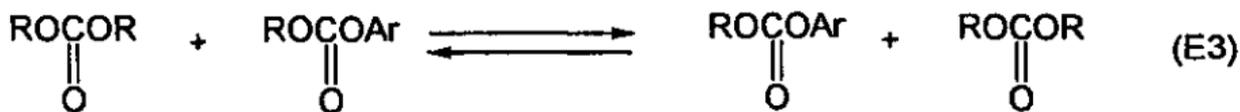
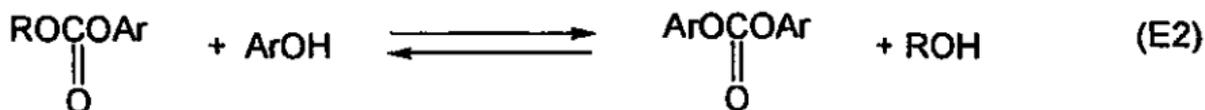
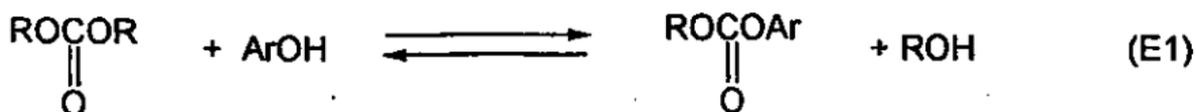
Proceso para la producción de carbonatos aromáticos

5 Sector técnico

La presente invención se refiere a un proceso para la producción continua de carbonatos aromáticos. Más particularmente, la presente invención se refiere a un proceso para la producción continua de carbonatos aromáticos que contienen un carbonato alifático-aromático, un carbonato de diarilo, o una mezcla de los mismos con un rendimiento elevado mediante la reacción entre sí de un carbonato alifático y un compuesto hidroxiaromático.

Técnica anterior

15 Los carbonatos aromáticos (documento WO-A-91/09832) son útiles, por ejemplo, como materias primas para la producción de policarbonatos aromáticos, que en los últimos años se están utilizando cada vez más como plásticos técnicos, sin la utilización de fosgeno tóxico. Como procesos para la producción de carbonatos aromáticos, son conocidos un proceso que somete un carbonato de alquilo y un compuesto monohidroxiaromático a transesterificación, un proceso que somete un carbonato de alquil arilo y un compuesto monohidroxiaromático a transesterificación, y un proceso que somete a dos moléculas del mismo carbonato de alquil arilo a transesterificación, es decir, a una desproporción. Las reacciones típicas que se incluyen en los procesos para la producción de un carbonato aromático o una mezcla de carbonatos aromáticos mediante la reacción entre un carbonato de alquilo y un compuesto monohidroxiaromático están representadas por las siguientes fórmulas de reacción (E1), (E2), (E3) y (E4):



25 (en las que R representa un grupo alquilo y Ar representa un grupo aromático. Las fórmulas de reacción (E3) y (E4) son reacciones de transesterificación entre las mismas especies moleculares, refiriéndose además a la fórmula de reacción (E4) generalmente como una reacción de desproporción).

30 Las reacciones anteriores de (E1) a (E4) son todas reacciones de equilibrio. En particular, para las reacciones (E1) y (E4), el equilibrio está desplazado marcadamente hacia el sistema original y la velocidad de reacción es lenta, por lo tanto, el rendimiento del carbonato aromático es bajo y, de este modo, han existido muchas dificultades en la producción industrial. Se han realizado varias propuestas para solventar las dificultades anteriores, pero la mayoría de ellas están relacionadas con el desarrollo de un catalizador para aumentar la velocidad de reacción. Por ejemplo,

35 se han propuesto ácidos de Lewis tales como haluros de metales de transición y compuestos que forman ácidos de Lewis (véanse, por ejemplo, el documento de patente 1: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 51-105032, el documento de patente 2: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 56-123948, documento de patente 3: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 56-123949), compuestos de estaño tales como alcóxidos de organoestaño y óxidos de organoestaño (véanse, por ejemplo, el

40 documento de patente 4: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 54-48733, documento de patente 5: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 54-63023, el documento de patente 6: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 60-169444, documento de patente 7: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 60-169445, documento de patente 8: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 62-277645, documento de patente 9: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 1-265063), sales y alcóxidos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos (véase, por

ejemplo, el documento de patente 10: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 56-25138), compuestos de plomo (véase, por ejemplo, el documento de patente 11: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 57-176932), complejos de metales tales como cobre, hierro y circonio (véase, por ejemplo, el documento de patente 12: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 57-183745), ésteres de ácido titánico (véase, por ejemplo, el documento de patente 13: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 58-185536), mezclas de un ácido de Lewis y un ácido protónico (véase, por ejemplo, el documento de patente 14: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 60-173016), compuestos de Sc, Mo, Mn, Bi, Te o similares (véase, por ejemplo, el documento de patente 15: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 1-265064), acetato férrico (véase, por ejemplo, el documento de patente 16: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 61-172852), y demás. Sin embargo, la razón principal por la que el rendimiento del carbonato aromático es bajo no es que la velocidad de reacción sea lenta, sino más bien porque el equilibrio está desplazado marcadamente hacia el sistema original y, por lo tanto, no se puede decir que la mejora de la velocidad de reacción mediante el desarrollo de catalizador sea eficaz en la mejora del rendimiento del carbonato aromático.

Respecto a la reacción representada por la fórmula (E1) anterior, son conocidos procesos en los que el alcohol obtenido como producto secundario se elimina del sistema de reacción con el fin de desplazar el equilibrio hacia el sistema de producto y, de este modo, promover la reacción. Por ejemplo, son conocidos sistemas de reacción por lotes utilizando un reactor provisto de una columna de destilación (véanse, por ejemplo, el documento de patente 2: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 56-123948, el documento de patente 6: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 60-169444, el documento de patente 7: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 60-169445 y el documento de patente 14: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 60-173016). Sin embargo, para elevar el rendimiento del carbonato aromático, la operación se debe llevar a cabo durante un período de tiempo muy largo, y además se requiere un aparato grande en relación con la cantidad producida del producto deseado; por estas razones, un sistema de reacción por lotes de este tipo no es industrialmente factible. Tal como otros procesos en los que el alcohol obtenido como producto secundario se elimina del sistema de reacción, se han propuesto, por ejemplo, para la reacción entre carbonato de dimetilo y fenol, un proceso en el que el metanol producido de manera secundaria se separa por destilación azeotrópica junto con un agente formador de azeótropo (véanse, por ejemplo, el documento de patente 17: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 54-48732 (correspondiente a documento de patente 18: solicitud de patente de Alemania Occidental abierta a inspección pública No. 736063, y el documento de patente 19: patente de EE.UU. No. 4252737), el documento de patente 20: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 61-291545), y un proceso en el que el metanol obtenido como producto secundario se elimina mediante la adsorción sobre un tamiz molecular (véase, por ejemplo, el documento de patente 21: solicitud de patente japonesa abierta No. 58-185536 (correspondiente al documento de patente 22: patente de EE.UU. No. 410464)).

Es conocido además un proceso en el que los carbonatos aromáticos se producen utilizando una columna de destilación multietapa con el fin de promover la eliminación del alcohol obtenido como producto secundario del sistema de reacción. En este proceso, un carbonato de dialquilo y un compuesto hidroxiaromático se alimentan de forma continua en una columna de destilación multietapa, y la reacción se lleva a cabo de forma continua en la columna de destilación, mientras se extrae de forma continua por destilación desde una parte superior de la columna un componente de punto de ebullición bajo que contiene un alcohol obtenido como producto secundario, y se extrae de forma continua desde una parte inferior de la columna un componente que contiene los carbonatos aromáticos producidos (véase, por ejemplo, el documento de patente 23: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 4-224547).

Respecto a la reacción de desproporción representada por la fórmula anterior (E4), se conocen procesos en los que el carbonato de dialquilo obtenido como producto secundario se elimina del sistema de reacción con el fin de desplazar el equilibrio hacia el sistema de producto y promover de este modo la reacción. Entre los ejemplos se incluyen un proceso en el que un carbonato de alquil arilo se alimenta de forma continua a una columna de destilación multietapa, y la reacción se lleva a cabo de forma continua en la columna de destilación, mientras se extrae de forma continua por destilación un componente de bajo punto de ebullición que contiene el carbonato de dialquilo obtenido como producto secundario desde una parte superior de la columna, y se extrae de forma continua un componente que contiene un carbonato de diarilo producido desde una parte inferior de la columna (véase, por ejemplo, el documento de patente 24: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 4-9358).

Generalmente, las reacciones representadas por las fórmulas anteriores (E1) a (E4) son promovidas por medio de la utilización un catalizador. El catalizador puede ser sólido o líquido, y se han descrito métodos de alimentación en el catalizador. Por ejemplo, entre los métodos conocidos se incluyen un método en el que se alimenta un tetraalcoxido de titanio que tiene grupos alcoxi correspondientes a los grupos alquilo de un carbonato de dialquilo utilizado como materia prima, por lo que se impide la contaminación con material obtenido como producto secundario debido a un alcohol de alquilo producido paralelamente a partir del catalizador (véase, por ejemplo, el documento de patente 25: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 2000-72721), un método en el que se alimentan de forma continua en un reactor un carbonato de dialquilo, un compuesto hidroxiaromático y un catalizador, aunque se sabe que el catalizador puede precipitar tras una operación prolongada, un alcohol obtenido como producto secundario se retira de forma continua desde una columna de destilación unida al reactor, y se retira del reactor un

carbonato aromático que contiene un carbonato de alquilarilo, un carbonato de diarilo, o una mezcla de los mismos, por lo que se impide la obstrucción de la columna de destilación (véase, por ejemplo, el documento de patente 26: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 6-157410), y un método en el que se evita la obstrucción mediante la separación de la posición de alimentación de un catalizador de la posición de alimentación de un carbonato de dialquilo y de un compuesto hidroxiaromático (véase, por ejemplo, el documento de patente 27: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 2000-307400).

Generalmente, el catalizador utilizado en un sistema de reacción de este tipo está presente disuelto en el líquido de reacción en las condiciones de reacción, y tiene además un punto de ebullición más elevado que el de los carbonatos aromáticos y, por lo tanto, para obtener un carbonato aromático de alta pureza a partir del líquido producido mediante la reacción, en primer lugar se retira un componente de punto de ebullición bajo del líquido de reacción y, a continuación, el carbonato de diarilo en el componente de punto de ebullición elevado se separa del catalizador, purificando de este modo el carbonato de diarilo. Es conocido que, en este caso, el catalizador puede recuperarse como un componente de punto de ebullición elevado, y puede ser reciclado, o puede tener un componente desactivado retirado del mismo. Un ejemplo de proceso para separar el catalizador es el proceso descrito en el documento de patente 28 (solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 9-169704). Además, se conoce un proceso en el que la separación del catalizador se lleva a cabo mediante la utilización de un catalizador que tiene un punto de ebullición bajo, tal como una alquilamina (véase, por ejemplo, el documento de patente 29: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 2003-238487).

Aunque se ha llevado a cabo investigación en los procesos para la producción de carbonatos aromáticos mediante la reacción entre un carbonato de dialquilo y un compuesto hidroxiaromático tal como se describe anteriormente, en la mayoría de los casos (no sólo en los ejemplos anteriores), el carbonato de dialquilo o el compuesto hidroxilo se utiliza en exceso. Un proceso en el que uno de estos compuestos se utiliza en exceso, y el compuesto que no ha reaccionado se recupera y se reutiliza tiene una eficiencia energética muy insatisfactoria. Por otra parte, además de que el equilibrio es desfavorable, en la mayoría de los procesos de producción conocidos públicamente descritos anteriormente, se utiliza carbonato de dimetilo como el carbonato de dialquilo. El carbonato de dimetilo tiene un punto de ebullición bajo de, aproximadamente, 90°C, y forma además un azeótropo con el metanol obtenido como producto secundario en la reacción. El azeótropo tiene un punto de ebullición más bajo que el carbonato de dimetilo y, por lo tanto, al retirar el metanol obtenido como producto secundario del sistema, se elimina además al mismo tiempo carbonato de dimetilo. Por lo tanto, para aumentar la proporción de reacción, es necesario alimentar el carbonato de dimetilo en una cantidad varias veces mayor que la que se consume en la reacción y, por lo tanto la eficiencia energética ha sido muy insatisfactoria.

Son conocidos además procesos en los que se recupera y reutiliza la energía utilizada en exceso. Por ejemplo, se conoce un proceso en el cual el vapor producido en un reactor se pone de nuevo en contacto con el líquido de reacción indirectamente con el fin de calentar el líquido de reacción y, por lo tanto, mejorar la eficiencia energética (véase, por ejemplo, el documento de patente 30: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 2004-75577). Sin embargo, debido a que se utiliza carbonato de dimetilo como carbonato de dialquilo, existe el problema descrito anteriormente de que para eliminar el metanol producido como producto secundario en la reacción del sistema, se debe retirar del sistema al mismo tiempo carbonato de dimetilo.

Es conocido además un proceso en el que se utiliza un carbonato de dialquilo que no forma un azeótropo con el alcohol producido en la reacción como producto secundario (véase, por ejemplo, el documento de patente 31: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 10-152455). En este proceso, hay una diferencia adecuada en el punto de ebullición entre el alcohol producido en la reacción como producto secundario y el carbonato de dialquilo, y por lo tanto es fácil separar solamente el alcohol. Sin embargo, debido a que se utiliza un sistema de reacción por lotes, se requiere un aparato grande en relación con la cantidad producida del producto deseado y, por lo tanto, el proceso no es industrialmente viable. Además, es conocido también un proceso en el que se utiliza una columna de destilación multietapa, y se utiliza un carbonato de dialquilo que no forma un azeótropo con el alcohol obtenido como producto secundario en la reacción (véase, por ejemplo, el documento de patente 27: la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 2000-307400). En este proceso, en condiciones de exceso de compuesto hidroxiaromático, el catalizador se introduce solamente en la parte inferior de la columna, y por lo tanto la reacción tiene lugar sólo en la parte inferior de la columna, y por lo tanto se resuelve el problema de la deposición de un componente derivado del catalizador en las estructuras en la columna de destilación; sin embargo, debido a que la reacción tiene lugar sólo en la parte inferior de la columna, la columna de destilación multietapa anterior se proporciona únicamente para llevar a cabo la separación por destilación de los compuestos que tienen una presión de vapor (el carbonato de dialquilo, fenol, el alcohol obtenido como producto secundario en la reacción, etc.), y se debe utilizar un gran exceso del compuesto hidroxiaromático, de modo que la relación molar del material de partida (es decir, carbonato alifático)/reactivo (es decir, compuesto hidroxiaromático) es 0,01 para desplazar el equilibrio hacia el sistema de producto sólo en la parte inferior de la columna y, por lo tanto, el rendimiento del carbonato aromático obtenido en base tanto al material de partida (el carbonato alifático) y como al reactivo (el compuesto hidroxiaromático) es bajo.

En los procesos anteriores conocidos públicamente, existen los problemas de que o bien el carbonato de dialquilo o bien el compuesto hidroxiaromático se utilizan en exceso, y se utiliza un exceso de energía y, además, existe el

problema de que el o los carbonatos aromáticos, que comprenden un carbonato de alquil arilo, un carbonato de diarilo, o una mezcla de los mismos no se pueden obtener con un rendimiento elevado.

Características de la invención

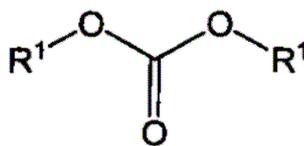
5 Es un objetivo de la presente invención dar a conocer un proceso para la producción de carbonatos aromáticos con un rendimiento elevado en el que, en el caso de llevar a cabo la producción de carbonato aromático mediante la reacción de un carbonato alifático y un compuesto monohidroxiaromático entre sí y la eliminación de un alcohol obtenido como producto secundario a partir del sistema de reacción, no hay inconvenientes tales como los descritos anteriormente, sin necesidad de utilizar un exceso de carbonato alifático o compuesto monohidroxiaromático, y sin necesidad de utilizar un exceso de energía.

15 Los presentes inventores han llevado a cabo estudios extensos para lograr el objetivo anterior, y como resultado han llegado a la presente invención después de descubrir que, en el caso de llevar a cabo la producción de carbonato aromático mediante la reacción de un carbonato alifático y un compuesto monohidroxiaromático entre sí y la eliminación de un alcohol obtenido como producto secundario a partir del sistema de reacción, el objetivo anterior se puede conseguir mediante la reacción entre sí de un carbonato alifático específico y un compuesto monohidroxiaromático específico. Según la presente invención, se puede producir un carbonato aromático con un rendimiento más elevado que en un proceso de producción de carbonato aromático conocido en el estado de la técnica, sin necesidad de utilizar un exceso de una materia prima, y sin necesidad de utilizar un exceso de energía.

Es decir, la presente invención da a conocer:

[1] un proceso para la producción de un carbonato aromático, que comprende las siguientes etapas:

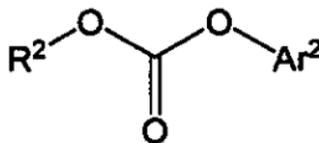
25 alimentar de forma continua un carbonato alifático representado por la siguiente fórmula general (1) como material de partida, un compuesto monohidroxiaromático representado por la fórmula general (2) como un reactivo, y un catalizador que contiene metal en una etapa por encima del fondo de una primera columna de destilación multietapa con el fin de llevar a cabo la reacción, y
30 retirar de forma continua de un sistema de reacción en forma gaseosa un componente de punto de ebullición bajo que contiene un alcohol obtenido en la reacción como producto secundario, y retirar de forma continua de una parte inferior de la columna en una forma líquida un carbonato aromático representado por la fórmula general (3) obtenido a partir del material de partida y el reactivo,



(1),

35 Ar^1OH (2),

en el que R^1 en las fórmulas generales (1) y (2) representa un grupo alifático que tiene de 4 a 6 átomos de carbono, y Ar^1 representa un grupo aromático que tiene de 5 a 30 átomos de carbono,

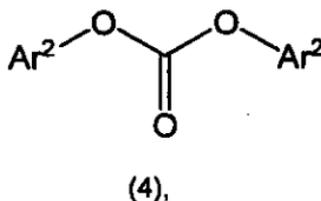


(3),

en el que R^2 y Ar^2 en la fórmula general (3) son los mismos que R^1 y Ar^1 en el material de partida y el reactivo, respectivamente,

45 en el que dicho catalizador que contiene metal se disuelve en una fase líquida en dicha reacción, o está presente en forma de líquido durante dicha reacción, y dicho catalizador que contiene metal comprende un titanato orgánico que tiene, como mínimo, un enlace Ti-O-Ti en el mismo,

50 [2] el proceso según el punto [1], en el que dicho carbonato aromático puede comprender un carbonato de diarilo representado por la siguiente fórmula general (4):



en el que R^2 y Ar^2 en la fórmula general (4) son los mismos que R^1 y Ar^1 en el material de partida y el reactivo, respectivamente,

5 [3] el proceso según el punto [1], en el que R^1 en el carbonato alifático representado por la fórmula general (1) es un grupo alifático saturado que tiene de 4 a 6 átomos de carbono,

10 [4] el proceso según cualquiera de los puntos [1] a [3], en el que R^1 en el carbonato alifático representado por la fórmula general (1) es un grupo alifático saturado que tiene 5 o 6 átomos de carbono,

[5] el proceso, según cualquiera de los puntos [1] a [4], en el que R^1 en el carbonato alifático representado por la fórmula general (1) es un grupo alquilo,

15 [6] el proceso, según cualquiera de los puntos [1] a [5], en el que el compuesto monohidroxiaromático representado por la fórmula general (2) comprende fenol,

[7] el proceso, según cualquiera de los puntos [1] a [6], en el que la temperatura del fondo de la columna en dicha columna de destilación está en un intervalo de 150 a 250°C,

20 [8] el proceso, según cualquiera de los puntos [1] a [7], en el que una relación molar del reactivo al material de partida alimentado en dicha columna de destilación multietapa se encuentra dentro de un intervalo de 0,1 a 5,

25 [9] el proceso según cualquiera de los puntos [1] a [8], en el que primera columna de destilación multietapa no tiene menos de dos etapas teóricas de destilación en la misma, y se hace que el catalizador esté presente en, como mínimo, dos de las etapas,

[10] el proceso según el punto [1], que comprende además las etapas de:

30 alimentar de forma continua en una segunda columna de destilación multietapa el líquido de reacción retirado de la parte inferior de la primera columna de destilación multietapa en el proceso según la reivindicación 1, bien tal como está o después de retirar el material de partida y/o reactivo del mismo, con el fin de llevar a cabo una reacción de desproporción;

35 retirar por destilación de forma continua en forma gaseosa un componente de punto de ebullición bajo que contiene un carbonato alifático obtenido como producto secundario en la reacción; y
retirar de forma continua de una parte inferior de la segunda columna de destilación multietapa en forma líquida un carbonato de diarilo representado por la fórmula general (4),

40 [11] el proceso según el punto [10], en el que se añaden las etapas según la reivindicación 13 para reciclar el carbonato alifático para su utilización como material de partida en el punto [1].

Efecto ventajoso de la invención

45 Según la presente invención, se hacen reaccionar entre sí un carbonato alifático específico y un compuesto monohidroxiaromático específico utilizando un método de destilación reactiva en presencia de un catalizador, mediante el que se puede producir de forma continua un carbonato aromático con un rendimiento elevado.

Breve descripción de los dibujos

50 La figura 1 es un diagrama de flujo del proceso para la producción de carbonato aromático según la presente invención;

La figura 2 es un diagrama de flujo del proceso para la producción de carbonato de diarilo según la presente invención; y

55 La figura 3 es un diagrama de flujo del proceso para la purificación de carbonato de diarilo según la presente invención.

-1-, -13-: conducciones de transferencia

-4-, -7-, -11-, -16-, -19-, -23-, -25-, -28-, -31-, -35-, -37-, -40-, -43-, -47-, -49-: conductos

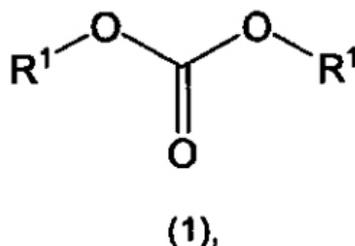
-2-, -14-, -26-, -38-: precalentadores

- 3-, -15-, -27-, -39-: columnas de destilación multietapa
- 8-, -15-, -32-, -44-: condensadores
- 9-, -21-, -33-, -45-: separadores gas-líquido (depósito de evaporación rápida)
- 5-, -17-, -29-, -41-: intercambiadores de calor
- 6-, -12-, -18-, -24-, -30-, -36-, -42-, -48-, -50-: tanques de almacenamiento
- 10-, -22-, -34-, -46-: válvulas de control

Mejor modo de llevar a cabo la invención

10 A continuación, se presenta una descripción detallada de la presente invención.

Un carbonato alifático utilizado en la presente invención es uno representado por la siguiente fórmula general (1):



15 en la que R¹ en la fórmula general (1) representa un grupo alifático que tiene de 4 a 6 átomos de carbono.

Entre los ejemplos de R¹ se incluyen un grupo butilo, un grupo pentilo, y un grupo hexilo en cualquiera de sus formas isoméricas.

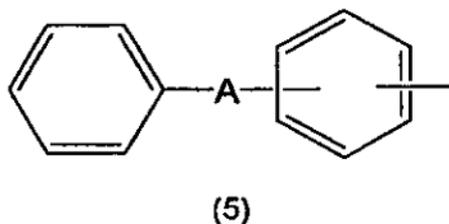
20 Entre los ejemplos de carbonatos alifáticos representados por la anterior fórmula general (1) se incluyen carbonato de dibutilo en cualquiera de sus formas isoméricas, carbonato de dipentilo en cualquiera de sus formas isoméricas, y carbonato de dihexilo en cualquiera de sus formas isoméricas. De estos carbonatos alifáticos, los utilizados preferentemente en la presente invención son los carbonatos alifáticos en los que R¹ es un grupo alifático saturado, específicamente un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada u otro grupo alifático, que tiene de 4 a 6 átomos de carbono. Más preferentes son los carbonatos alifáticos en los que R¹ es un grupo alquilo u otro grupo alifático saturado que tiene 5 ó 6 átomos de carbono. Un carbonato de dialquilo de este tipo se puede producir utilizando cualquier proceso; se puede utilizar preferentemente uno producido utilizando un proceso previamente propuesto por los presentes inventores (documentos WO03055840, WO04014840).

30 Un compuesto monohidroxiaromático utilizado en la presente invención es uno representado por la siguiente fórmula general (2):

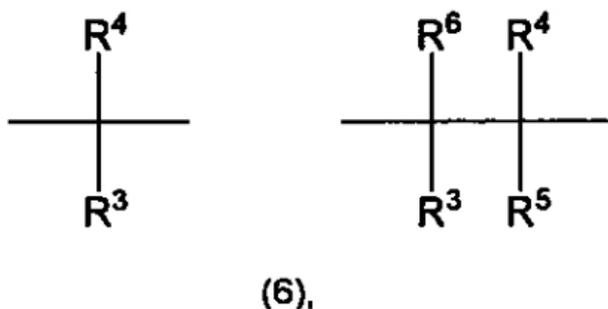


35 en la que, Ar¹ representa un grupo aromático que tiene de 5 a 30 átomos de carbono.

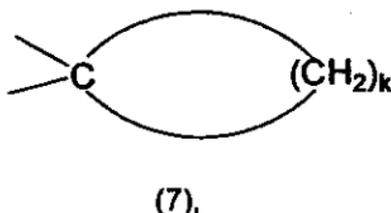
40 Entre los ejemplos de estos grupos aromáticos se incluyen un grupo fenilo y diversos grupos alquilfenilo, por ejemplo, fenilo, toliilo en cualquiera de sus formas isoméricas, xililo en cualquiera de sus formas isoméricas, trimetilfenilo en cualquiera de sus formas isoméricas, tetrametilfenilo en cualquiera de sus formas isoméricas, etilfenilo en cualquiera de sus formas isoméricas, propilfenilo en cualquiera de sus formas isoméricas, butilfenilo en cualquiera de sus formas isoméricas, dietilfenilo en cualquiera de sus formas isoméricas, metiletilfenilo en cualquiera de sus formas isoméricas, pentilfenilo en cualquiera de sus formas isoméricas, hexilfenilo en cualquiera de sus formas isoméricas y ciclohexilfenilo en cualquiera de sus formas isoméricas; diversos grupos alcoxilfenilo tales como metoxifenilo en cualquiera de sus formas isoméricas, etoxifenilo en cualquiera de sus formas isoméricas y butoxifenilo en cualquiera de sus formas isoméricas, una variedad de grupos fenilo halogenados tales como fluorofenilo en cualquiera de sus formas isoméricas, clorofenilo en cualquiera de sus formas isoméricas, bromofenilo en cualquiera de sus formas isoméricas, cloro(metil)fenilo en cualquiera de sus formas isoméricas y diclorofenilo en cualquiera de sus formas isoméricas; y diversos grupos fenilo sustituidos representados por la siguiente fórmula general (5):



- 5 en la que A representa un enlace simple, un grupo bivalente tal como -O-, -S-, -CO- o -SO₂-, un grupo alquileo o grupo alquileo sustituido representado por la fórmula (6) siguiente, o un grupo cicloalquileo representado por la fórmula (7) siguiente, y los anillos aromáticos pueden estar sustituidos con sustituyentes tales como grupos alquilo menores, grupos alcoxi menores, grupos éster, grupos hidroxilo, grupos nitro, átomos de halógeno, o grupos ciano:



- 10 en las que R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo menor, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo o un grupo aralquilo, que en algunos casos puede estar sustituido con átomos de halógeno o un grupo alcoxi:



- 15 en la que k es un número entero de 3 a 11, y los átomos de hidrógeno puede estar sustituidos por grupos alquilo menores, grupos arilo, átomos de halógeno o similares.

- 20 Entre otros ejemplos de los grupos aromáticos anteriores se incluyen un grupo naftilo y diversos grupos naftilo sustituidos, por ejemplo naftilo en cualquiera de sus formas isoméricas, metilnaftilo en cualquiera de sus formas isoméricas, dimetilnaftilo en cualquiera de sus formas isoméricas, cloronaftilo en cualquiera de sus formas isoméricas, metoxinaftilo en cualquiera de sus formas isoméricas y cianonaftilo en cualquiera de sus formas isoméricas, y diversos grupos heteroaromáticos opcionalmente sustituidos, tal como piridilo en cualquiera de sus formas isoméricas, cumarilo en cualquiera de sus formas isoméricas, quinolilo en cualquiera de sus formas isoméricas, metilpiridilo en cualquiera de sus formas isoméricas, cloropiridilo en cualquiera de sus formas isoméricas, metilquinolilo en cualquiera de sus formas isoméricas. Entre los ejemplos preferentes de los compuestos monohidroxiaromáticos se incluyen fenol y cresol o similares, siendo lo más preferente el fenol.

- 30 En la presente invención, un alcohol alifático obtenido como producto secundario se retira en forma gaseosa, y los carbonatos aromáticos producidos son retirados de una parte inferior de la columna en una forma líquida. Por lo tanto, en la presente invención, es preferente que el punto de ebullición del alcohol alifático obtenido como producto secundario sea menor que el punto de ebullición de cada uno de los materiales de partida, el carbonato alifático, el compuesto monohidroxiaromático reactivo, y los carbonatos aromáticos como un producto de reacción. Un ejemplo de esta combinación es una en la que el compuesto monohidroxiaromático es fenol, y R¹ en el carbonato alifático es un grupo alifático saturado que tiene de 4 a 6 átomos de carbono. Si el punto de ebullición del alcohol obtenido como producto secundario es bajo, entonces la diferencia de temperatura entre la parte superior y la parte inferior de la columna de destilación se hará grande y, por lo tanto, la velocidad de reacción puede variar en gran medida entre las etapas en la columna de destilación; para obtener el carbonato aromático con un rendimiento aún mayor, una combinación aún más preferente es una en la que el compuesto monohidroxiaromático es fenol, y R¹ en el carbonato alifático es un grupo alifático saturado que tiene 5 ó 6 átomos de carbono.

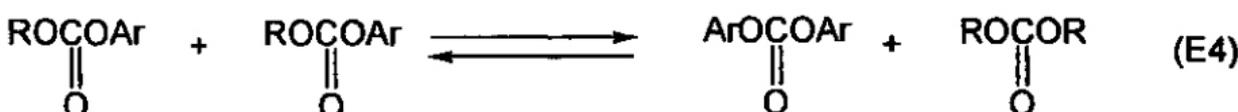
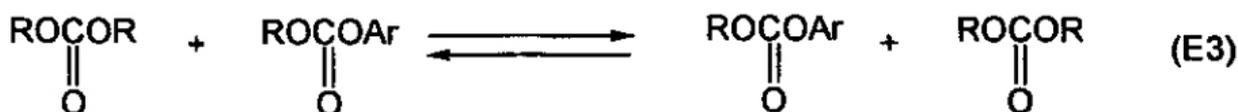
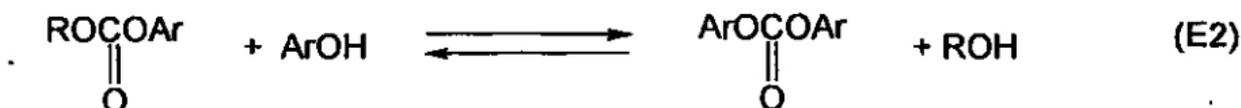
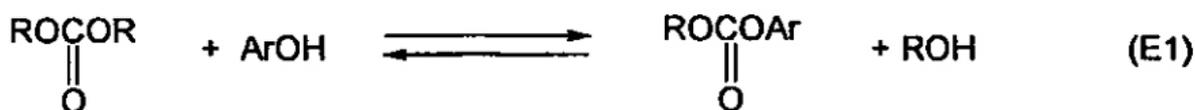
Dado que el proceso de producción según la presente invención es un proceso en el cual los carbonatos aromáticos se producen de forma continua, se pueden alimentar pequeñas cantidades de productos de reacción o similares a la columna de destilación multietapa continua conjuntamente con el carbonato alifático y el compuesto monohidroxiaromático. Entre los ejemplos de estos productos de reacción se incluyen los mismos alcoholes que el alcohol obtenido como producto secundario, carbonatos alifáticos-aromáticos, carbonatos de diarilo, éteres producidos mediante descarboxilación, y productos de la transposición de Fries de los carbonatos aromáticos.

El compuesto monohidroxiaromático reactivo se puede utilizar en una cantidad tal que la relación molar del mismo con respecto a una cantidad de carbonato alifático como material de partida se encuentra en un intervalo de 0,01 a 1000. Las reacciones entre el compuesto monohidroxiaromático y el carbonato alifático son predominantemente reacciones de equilibrio y, por lo tanto, es ventajoso que la cantidad del compuesto monohidroxiaromático utilizado sea elevada, pero si se aumenta esta cantidad, entonces el reactor debe ser más grande, y se hará necesaria además una columna de destilación o similar grande para la separación posterior del producto. De este modo, la relación molar del reactivo a material de partida se encuentra preferentemente dentro de un intervalo de 0,1 a 5, más preferentemente de 0,5 a 5, aún más preferentemente de 0,5 a 2. Tal como se describe en la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 2000-307400, en el caso de la producción de carbonatos aromáticos, cuando el material de partida, el reactivo y el catalizador se introducen en una etapa intermedia de la columna de destilación multietapa, puede aparecer deposición en la columna de destilación multietapa, lo que da como resultado la obstrucción. Tal como se ha descrito anteriormente, las reacciones en la presente invención son reacciones de equilibrio y, por lo tanto, es adecuado un método de destilación reactiva utilizando una columna de destilación multietapa que permite que el alcohol obtenido como producto secundario se retire del sistema de reacción con el fin de desplazar progresivamente el equilibrio. Para llevar a cabo el proceso, se hace que el catalizador esté presente de este modo no sólo en la parte inferior de la columna de destilación multietapa, sino además en una pluralidad de etapas, es decir, en no menos de dos de las etapas de la columna de destilación multietapa continua.

Por otro lado, si el catalizador se introduce en una etapa por encima de la parte inferior de la columna de destilación multietapa, entonces puede aparecer deposición en la columna de destilación multietapa, lo que da como resultado la obstrucción tal como se ha descrito anteriormente. Como resultado de extensos estudios, los presentes inventores han descubierto que, sorprendentemente, en el caso de que se utilice un carbonato alifático, un compuesto monohidroxiaromático y un catalizador según la presente invención dentro del intervalo específico de la relación entre las cantidades alimentadas de carbonato alifático material de partida y el compuesto monohidroxiaromático reactivo, incluso si el material de partida, el reactivo y el catalizador se alimentan en una etapa por encima de la parte inferior de la columna de destilación multietapa, es muy improbable que tengan lugar la obstrucción de la columna de destilación multietapa debido al catalizador, y la formación de deposiciones en las estructuras en la columna de destilación multietapa, y la destilación reactiva puede llevarse a cabo y, por lo tanto, el rendimiento de carbonato aromático se puede aumentar. Es decir, si un carbonato alifático específico, un compuesto monohidroxiaromático específico, y un catalizador específico se introducen en una etapa por encima del fondo de la columna de destilación multietapa, y se extrae de forma continua del sistema de reacción en forma gaseosa un componente de punto de ebullición bajo que contiene el alcohol obtenido como producto secundario en la reacción, a la vez que el carbonato aromático obtenido a partir del material de partida y el reactivo se retira de forma continua de la columna desde la parte inferior en forma líquida, entonces, es muy improbable que se produzca la obstrucción de la columna de destilación multietapa, y además puede llevarse a cabo la destilación reactiva ventajosamente sin destilación azeotrópica del carbonato alifático y el alcohol obtenido como producto secundario, y por lo tanto el carbonato aromático puede ser producido con un elevado rendimiento. La condición para esto es que la relación molar del reactivo al material de partida alimentado a la columna de destilación multietapa esté en un intervalo de 0,1 a 5.

La materia prima alimentada al reactor puede contener productos tales como el alcohol, el carbonato alifático-aromático y el carbonato de diarilo, pero debido a que la presente reacción es reversible, no es deseable que las concentraciones de estos productos sean demasiado elevadas, ya que entonces se reducirá la relación de reacción de materia prima.

Tal como se ha descrito anteriormente, de las reacciones representadas por las siguientes fórmulas de reacción (E1 a E4), la reacción o reacciones mediante las que se producen los carbonatos aromáticos en la presente invención son predominantemente (E1) y/o (E2), aunque es además una forma de realización preferente el añadir adicionalmente una etapa de llevar a cabo (E3) y (E4) para producir un carbonato de diarilo industrialmente útil:



(en la que R representa un grupo alquilo, y Ar representa un grupo aromático. Las fórmulas de reacción (E3) y (E4) son reacciones de transesterificación entre las mismas especies moleculares, refiriéndose generalmente además a la fórmula de reacción (E4) como una reacción de desproporción).

Al llevar a cabo las reacciones de las fórmulas de reacción anteriores (E1 a E4) utilizando el proceso según la presente invención, se puede utilizar un tipo de cada uno de los carbonatos alifáticos y el carbonato alifático-aromático, o se puede utilizar una mezcla de una pluralidad de tipos. Además, se puede utilizar un tipo de compuesto monohidroxiaromático, o se puede utilizar una mezcla de una pluralidad de tipos. Además, tal como se muestra por las fórmulas de reacción conjeturadas anteriormente, la producción de carbonatos aromáticos en la presente invención se lleva a cabo alimentando predominantemente el carbonato alifático, el compuesto monohidroxiaromático y el catalizador. Disolventes, impurezas y componentes obtenidos como producto secundario pueden estar presentes en la reacción, siempre y cuando no haya un efecto especialmente adverso sobre la reacción.

El alcohol obtenido como producto secundario mediante la o las reacciones representadas por (E1) y/o (E2) puede recuperarse para su reciclaje y, preferentemente, se utiliza para la preparación de un carbonato alifático. El carbonato alifático se puede obtener utilizando cualquier proceso, aunque se puede utilizar preferentemente un proceso propuesto anteriormente por los presentes inventores (documentos WO 03055840, WO 04014840).

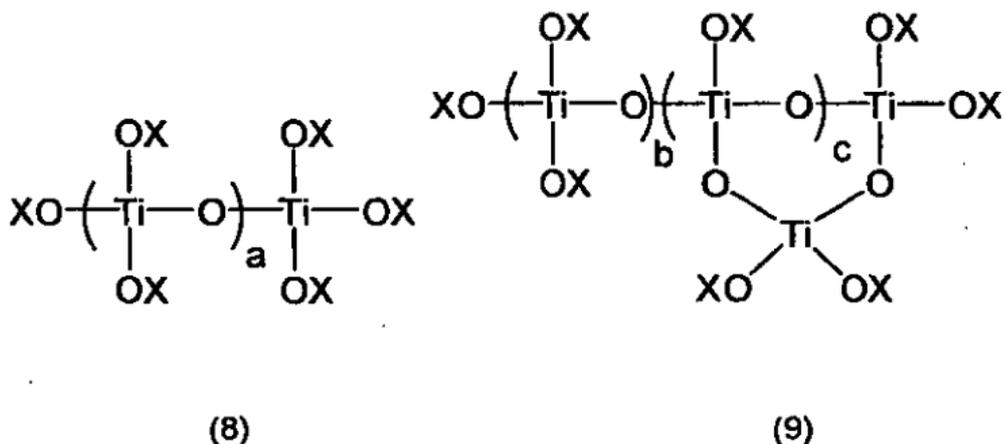
Además, desde el punto de vista de la utilización eficaz de los compuestos, el carbonato alifático producido a través de la o las reacciones representadas por las fórmulas de reacción (E3) y/o (E4), siendo (E4) particularmente importante, se recupera preferentemente para su reciclaje, y se recicla de nuevo y, por lo tanto, se reutiliza en la o las reacciones representadas por las fórmulas de reacción (E1) y/o (E3), siendo (E1) particularmente importante. Es decir, en el caso de llevar a cabo las reacciones de las fórmulas de reacción anteriores (E1 a E4) utilizando una primera columna de destilación multietapa y una segunda columna de destilación multietapa, según el proceso de la presente invención, es preferente llevar a cabo de forma predominante las reacciones de transesterificación representadas por las fórmulas (E1) y (E2) en la primera columna de destilación multietapa, y posteriormente alimentar el líquido de reacción que contiene los carbonatos aromáticos extraído de la parte inferior de la columna en la segunda columna de destilación multietapa, ya bien tal como está o bien después de la eliminación del material de partida y/o reactivo del mismo, y llevar a cabo predominantemente la reacción de desproporción representada por la fórmula (E4), a fin de producir el carbonato de diarilo útil. En la presente memoria descriptiva, es preferente añadir una etapa en la que el carbonato alifático obtenido como producto secundario se retira de la parte superior de la columna de destilación en forma gaseosa mediante destilación, y posteriormente se purifica si es necesario, antes de ser reutilizado como material de partida para la fórmula (E1).

La cantidad de catalizador utilizado en la presente invención varía dependiendo del tipo del catalizador utilizado, el tipo del reactor, los tipos y proporciones del carbonato alifático y el compuesto hidroxiaromático, y las condiciones de reacción, tales como la temperatura de reacción y la presión de reacción. La cantidad del catalizador utilizado está generalmente en un intervalo del 0,0001 a 50% en peso como una proporción del peso total del carbonato alifático y el compuesto monohidroxiaromático alimentado.

Son conocidos muchos catalizadores que contienen metales como catalizadores propuestos para el aumento de la velocidad de reacción. Se puede ser utilizar en la presente invención un catalizador de transesterificación conocido

públicamente. Para un proceso de producción de un carbonato alifático-aromático o una mezcla que contiene un carbonato alifático-aromático y un carbonato de diarilo, mediante la reacción entre sí de un carbonato alifático y un compuesto monohidroxiaromático, entre los ejemplos de catalizadores que se han propuesto se incluyen ácidos de Lewis tales como haluros de metales de transición y compuestos formadores de ácidos de Lewis (véanse, por ejemplo, la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 51-105032, la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 56-123948, la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 56-123949 (correspondiente a la solicitud de patente de Alemania Occidental abierta a inspección pública No. 2528412, la patente británica No. 1499530, y la patente de EE.UU. No. 4.182.726)), compuestos de estaño tales como alcóxidos de organoestaño y óxidos de organoestaño (véanse, por ejemplo, la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 54-48733 (correspondiente a la solicitud de patente de Alemania Occidental abierta a inspección pública No. 2736062), la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 54-63023, solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 60-169444 (correspondiente a la patente de EE.UU. No. 4554110), la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 60-169445 (correspondiente a la patente de EE.UU. No. 4.552.704), la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 62-277345, la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 1-265063), sales y alcóxidos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos (véase, por ejemplo, la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 57-176932), compuestos de plomo (véase, por ejemplo, la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 57-176932), complejos de metales tales como cobre, hierro y circonio (véase, por ejemplo, la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 57-183745), ésteres de ácido titánico (véase, por ejemplo, la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 58-185536 (correspondiente a la patente de EE.UU. No. 4410464)), mezclas de un ácido de Lewis y un ácido protónico (véase, por ejemplo, la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 60-173016 (correspondiente a la patente de EE.UU. No. 4.609.501)), compuestos de Sc, Mo, Mn, Bi, Te o similares (véase, por ejemplo, la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 1-265064), y acetato férrico (véase, por ejemplo, la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 61-172852).

Un catalizador que cataliza la reacción de desproporción se puede utilizar junto con dicho catalizador de transesterificación. Se han propuesto muchos de estos catalizadores. Entre los ejemplos de catalizador de la reacción de desproporción se incluyen ácidos de Lewis y compuestos de metales de transición que forman ácidos de Lewis (véanse, por ejemplo, la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 51-75044 (correspondiente a la solicitud de patente de Alemania Occidental abierta a inspección pública No. 2.552.907, y la patente de EE.UU. No. 4.045.464)), compuestos poliméricos de estaño (véase, por ejemplo, la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 60-169444 (correspondiente a la patente de EE.UU. No. 4554110)), compuestos representados por la fórmula general $RX(=O)OH$, en la que X se selecciona de Sn y Ti, y R se selecciona de grupos hidrocarbonados monovalentes (véase, por ejemplo, la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 60-169445 (correspondiente a la patente de EE.UU. No. 4552704)), mezclas de un ácido de Lewis y un ácido protónico (véase, por ejemplo, la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 60-173016 (correspondiente a la patente de EE.UU. No. 4.609.501)), catalizadores de plomo (véase, por ejemplo, la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 1-93560), compuestos de titanio y de circonio (véase, por ejemplo, solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 1-265062), compuestos de estaño (véase, por ejemplo, la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 1-265063), y compuestos de Sc, Mo, Mn, Bi, Te o similares (véase, por ejemplo, la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 1-265064). Un catalizador de este tipo se puede utilizar además como catalizador de la reacción de desproporción en la segunda columna de destilación multietapa que se utiliza adicionalmente, tal como se ha descrito anteriormente; dado que el catalizador está contenido en el líquido de reacción que contiene los carbonatos aromáticos extraído de la parte inferior de la primera columna de destilación multietapa, es preferente un método que alimenta tanto los carbonatos aromáticos como el catalizador en el líquido de reacción en la segunda columna de destilación multietapa y lleva a cabo la desproporción. En la presente invención, el material de partida y el reactivo se someten a destilación reactiva utilizando una columna de destilación multietapa. Si se produce la obstrucción de la columna de destilación o la deposición de un componente derivado del catalizador sobre las estructuras de la columna de destilación, entonces se puede ver afectada la producción continua estable. De este modo, de entre los catalizadores anteriores que contienen metal, son preferentes los que se disuelven en una fase líquida en la reacción o están presentes en forma líquida durante la reacción. Además, en términos de velocidad de reacción y selectividad de la reacción de obtención de carbonatos aromáticos, el catalizador que contiene metal es preferentemente un titanato orgánico. Entre los ejemplos de estos titanatos orgánicos se incluyen compuestos de titanio representados por $Ti(OX)_4$, en la que X es un grupo alifático saturado que tiene de 4 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo, y aductos de compuestos de titanio representados por $Ti(OX)_4XOH$, en la que X es un grupo alifático saturado que tiene de 4 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo, y además oligómeros de titanato orgánicos representados por las siguientes fórmulas generales (8) y (9). Las X en las fórmulas (8) y (9) pueden ser cada una de ellas diferentes, y además pueden estar unidas entre sí. Además, se puede utilizar preferentemente también un aducto entre un compuesto de fórmula (8) o (9) y XOH, en la que X es un grupo alifático saturado que tiene de 4 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo:

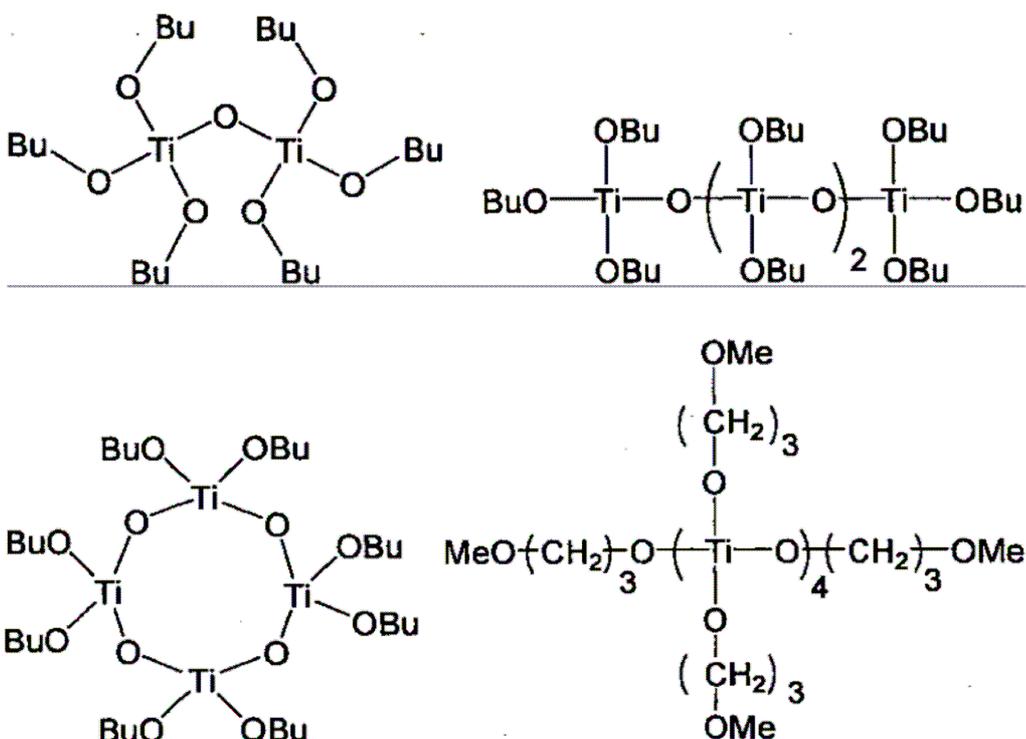


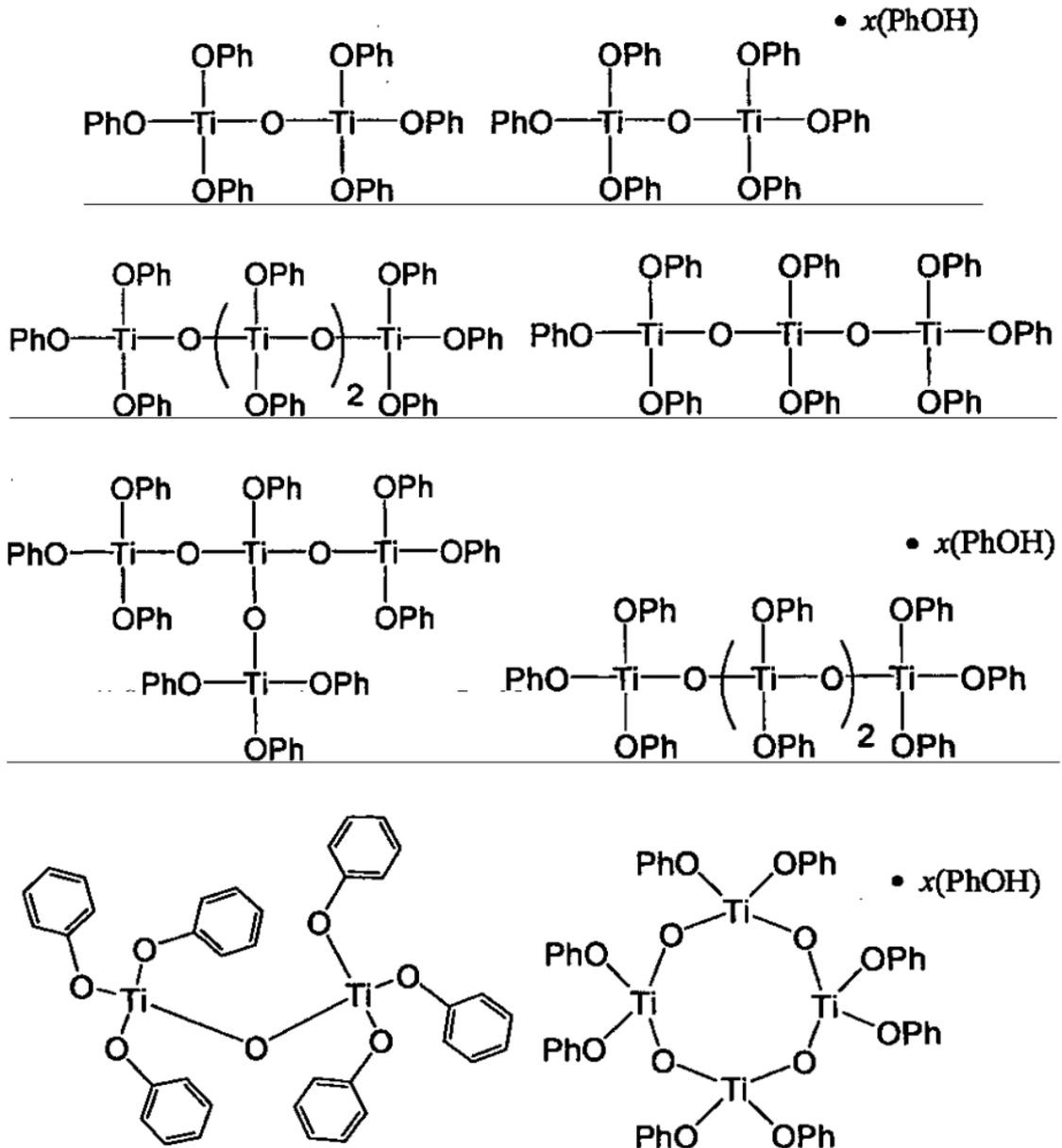
(en la que X representa un grupo alifático saturado que tiene de 4 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo, a representa un número entero de 1 a 5. b representa un número entero de 1 a 4, y c representa un número entero de 0 a 4, siendo b + c = 4).

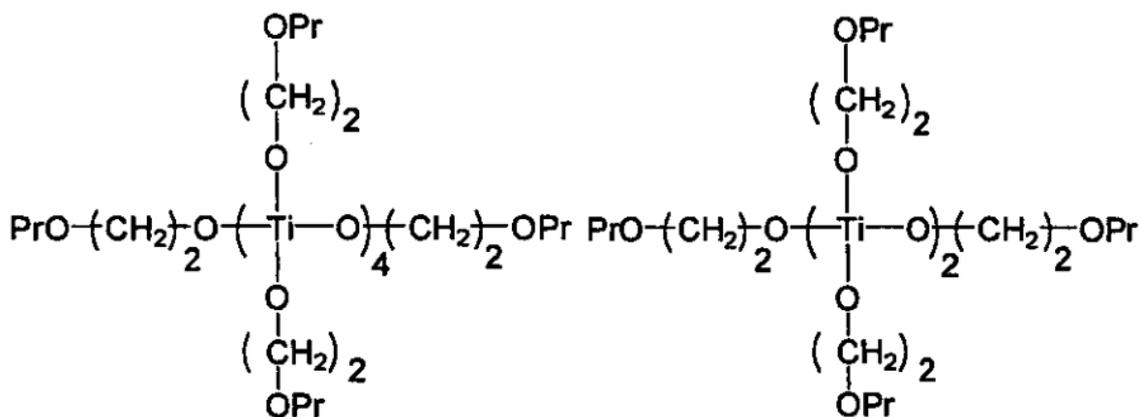
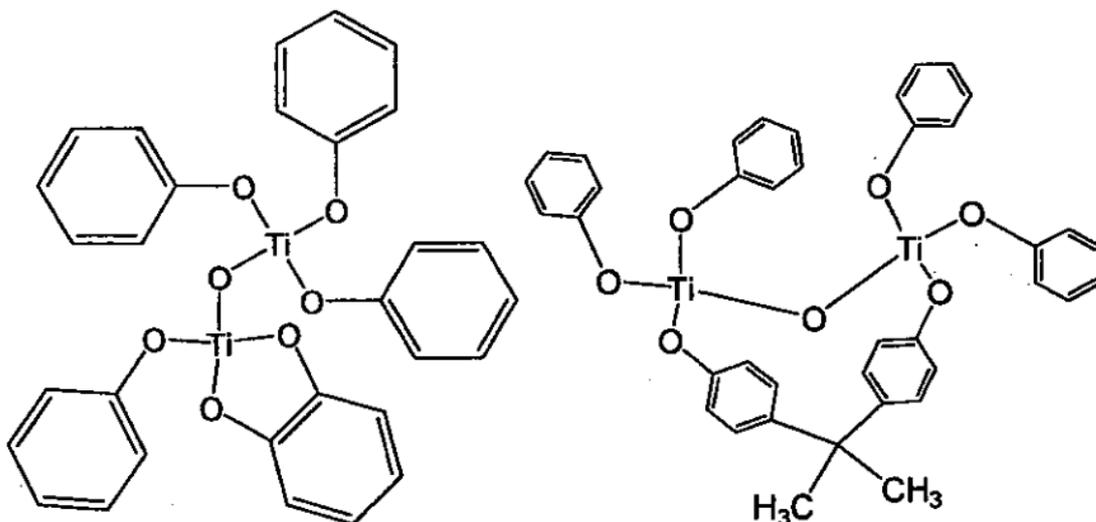
5 Entre los ejemplos de estos titanatos orgánicos se incluyen tetrabutóxido de titanio en cualquiera de sus formas isoméricas, tetrapentilóxido de titanio en cualquiera de sus formas isoméricas, tetrahexilóxido de titanio en cualquiera de sus formas isoméricas, titanato de fenilo (Ti(OFen)₄) (opcionalmente en la forma de un aducto de fenol), y tetra(metilfenóxido) de titanio (opcionalmente en la forma de un aducto de cresol), y como ejemplos de compuestos representados por las fórmula (8) ó (9), compuestos que tienen las siguientes fórmulas estructurales, por ejemplo, butoxititanato dímero, oligómeros de fenoxititanato tales como fenoxititanato dímero, fenoxititanato trímero, y fenoxititanato tetrámero en cualquiera de sus formas isoméricas, oligómeros de fenoxisaliciltitanato, tales como fenoxisaliciltitanato dímero y fenoxisaliciltitanato trímero, dímeros de titanato de fenol y bisfenol A, y trímeros de titanato de fenol y bisfenol A. En términos de la solubilidad, son preferentes los compuestos que contienen de 2 a 6 átomos de Ti por molécula.

10

15







Entre los ejemplos más preferentes se incluyen los titanatos orgánicos que tienen, como mínimo, un enlace Ti-O-Ti en los mismos. Dado que los titanatos orgánicos tienen una presión de vapor relativamente elevada, puede ocurrir la contaminación con el componente de catalizador cuando se purifica un carbonato aromático producido por destilación. Para reducir la presión de vapor del componente de catalizador, es preferente utilizar un titanato orgánico que tiene, como mínimo, un enlace Ti-O-Ti en el mismo. Ejemplos de estos compuestos que se pueden utilizar son los compuestos representados por las fórmulas anteriores (8) y (9).

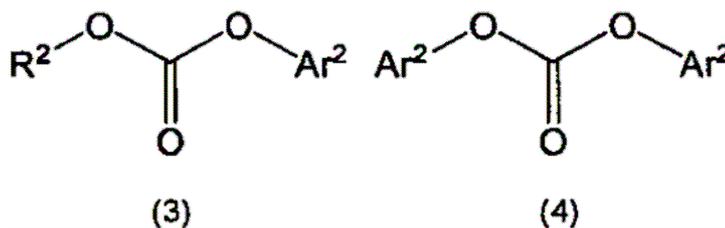
- 5
- 10 Un catalizador tal como los descritos anteriormente puede, por supuesto, utilizarse además como catalizador para la reacción de desproporción que se puede llevar a cabo adicionalmente en la segunda columna de destilación multietapa. Además, el componente de catalizador puede, por supuesto, hacerse reaccionar con un compuesto orgánico presente en el sistema de reacción tal como un alcohol alifático, el compuesto monohidroxiaromático, el carbonato de alquil arilo, el carbonato de diarilo o el carbonato de dialquilo, o se puede haber sometido a tratamiento con calor con las materias primas o los productos antes de la reacción, en cuyo caso el material de punto de ebullición bajo puede haber sido eliminado por destilación.
- 15

En la presente invención, no hay necesidad de utilizar un disolvente de reacción, pero se puede utilizar un disolvente inerte adecuado tal como éter, hidrocarburo alifático, hidrocarburo aromático o hidrocarburo halogenado aromático como disolvente de reacción con el objetivo de facilitar la operación de reacción, haciendo que se complete la reacción o similares. Además, se puede hacer que esté presente, como una sustancia que es inerte con respecto a la reacción, gas inerte tal como nitrógeno, helio o argón, y con el objetivo de acelerar la eliminación por destilación de los productos secundarios de punto de ebullición bajo, pueden ser introducidos este gas inerte, o un compuesto orgánico de bajo punto de fusión que es inerte con respecto a la reacción, en la parte inferior de la columna de destilación multietapa continua en forma gaseosa.

20

25

Los carbonatos aromáticos producidos en la presente invención son los carbonatos alifáticos-aromáticos representados por la siguiente fórmula (3) y/o un carbonato de diarilo representado por la siguiente fórmula (4):



(en la que R^2 y Ar^2 en las fórmulas generales (3) y (4) son los mismos que R^1 y Ar^1 en el material de partida y el reactivo, respectivamente.).

Entre los ejemplos de carbonatos alifáticos-aromáticos representados por la fórmula general (3) anterior se incluyen carbonato de butil fenilo en cualquiera de sus formas isoméricas, carbonato de pentil fenilo en cualquiera de sus formas isoméricas, carbonato de hexil fenilo en cualquiera de sus formas isoméricas, y carbonato de butil toliilo en cualquiera de sus formas isoméricas.

Entre los ejemplos de carbonatos de diarilo representados por la fórmula general (4) anterior se incluyen carbonato de difenilo, carbonato de ditoliilo en cualquiera de sus formas isoméricas, carbonato de dixiliilo en cualquiera de sus formas isoméricas, carbonato de dinaftilo en cualquiera de sus formas isoméricas, carbonato de di(etilfenilo) en cualquiera de sus formas isoméricas, carbonato de di(propilfenilo) en cualquiera de sus formas isoméricas, carbonato de di(butilfenilo) en cualquiera de sus formas isoméricas, carbonato de di(trimetilfenilo) en cualquiera de sus formas isoméricas, carbonato de di(metoxifenilo) en cualquiera de sus formas isoméricas, carbonato de di(clorofenilo) en cualquiera de sus formas isoméricas, y carbonato de di(nitrofenilo) en cualquiera de sus formas isoméricas.

En términos de desplazamiento eficiente del equilibrio hacia el sistema de producto, el reactor utilizado en la presente invención es preferentemente una columna de destilación multietapa, siendo particularmente preferente un proceso continuo utilizando una columna de destilación multietapa. La columna de destilación multietapa es una columna de destilación que tiene una pluralidad de etapas teóricas de destilación en la misma, es decir, no menos de dos, y puede ser cualquiera de las que permiten la destilación continua. La columna de destilación multietapa puede ser de cualquier tipo utilizado de forma general, por ejemplo, una columna de platos que utiliza platos, tales como platos de tipo campana ("bubble cap"), platos perforados, platos de válvula o platos de contraflujo, o una columna de relleno empaquetada con cualquiera de diversos rellenos tales como anillos Raschig, anillos de Lessing, anillos Pall, empaquetamientos Berl, empaquetamientos Intalox, empaquetamientos Dixon, empaquetamientos McMahon, Heli-Pak, empaquetamientos Sulzer o Mellapak. Además, se puede utilizar preferentemente una columna mixta de platos y relleno que tiene tanto una parte de platos como una parte empaquetada. Al llevar a cabo el proceso continuo utilizando la columna de destilación multietapa, el material de partida y el reactivo se alimentan de forma continua a la columna de destilación multietapa continua, y la reacción se lleva a cabo entre los dos en una fase líquida o una fase gaseosa-líquida en la presencia del catalizador que contiene metal en la columna de la destilación, mientras que una mezcla de reacción de elevado punto de ebullición que contiene el carbonato aromático o la mezcla de carbonatos aromáticos producidos se extrae de forma continua de la parte inferior de la columna de destilación en una forma líquida, y una mezcla de reacción que contiene el material punto de ebullición bajo obtenido como producto secundario se extrae de forma continua de la parte superior de la columna de destilación en forma gaseosa mediante destilación, produciendo de este modo los carbonatos aromáticos.

En la presente invención, debido a que la reacción tiene lugar en la columna de destilación multietapa en la que está presente el catalizador, la cantidad de productos de reacción producida depende generalmente de la cantidad de retención en la columna de destilación. Es decir, para una altura de columna y diámetro de columna dados, cuanto mayor sea la cantidad de líquido retenido, mejor, en el sentido de que el tiempo de residencia del líquido de reacción en la columna de la destilación, es decir, el tiempo de reacción, se puede hacer más largo. Sin embargo, si la cantidad de líquido retenido es demasiado elevada, entonces, debido al tiempo de residencia largo, se promoverá la producción de productos secundarios, y se hará probable que ocurran sobreflujos. De este modo, la cantidad de líquido retenido en la columna de destilación utilizada en la presente invención, aunque es posible que varíe en función de las condiciones de destilación y el tipo de la columna de destilación, es generalmente tal que la relación en volumen de la cantidad de líquido retenido al volumen superficial de la columna de destilación multietapa se encuentra en un intervalo de 0,005 a 0,75.

En la presente invención, si se incrementa una relación de reflujo, se aumenta entonces el efecto del alcohol alifático que se destila en la fase de vapor y, por lo tanto, se puede aumentar la concentración del alcohol alifático en el vapor retirado. Sin embargo, si la relación de reflujo se aumenta demasiado, entonces la energía térmica requerida se hará excesiva, lo cual no es deseable. Además, la concentración del alcohol alifático puede llevarse a cabo después de la retirada de la columna de destilación y, por lo tanto, no es esencial llevar a cabo el reflujo. De este modo, la relación de reflujo se encuentra generalmente en un intervalo de 0 a 20, preferentemente de 0 a 10.

En otras palabras, cuando se lleva a cabo la transesterificación representada principalmente mediante la fórmula de reacción (E1), el carbonato alifático, el compuesto monohidroxiaromático y el catalizador se introducen en la columna de destilación multietapa después de haber sido mezclados entre sí o desde posiciones separadas, y los carbonatos aromáticos producidos se retiran de forma continua desde el fondo de la columna de destilación en forma líquida, mientras que un componente de punto de ebullición bajo, que contiene el alcohol obtenido como producto secundario, se extrae de forma continua desde la parte superior de la columna de destilación en forma gaseosa mediante destilación. En este caso, el catalizador se puede alimentar a la columna de destilación multietapa desde cualquier posición, siempre que ésta sea una etapa por encima del fondo de la columna de destilación. Además, cuando de forma opcional se lleva a cabo además la desproporción representada principalmente por la fórmula (E4), el carbonato alifático-aromático y el catalizador se introducen en la columna de destilación multietapa, y el carbonato de diarilo producto se extrae de forma continua desde el fondo de la columna de destilación en forma líquida, mientras que un componente de bajo punto de ebullición que contiene el carbonato alifático obtenido como producto secundario se extrae de forma continua de la parte superior de la columna de destilación en forma gaseosa mediante destilación.

La temperatura de reacción varía dependiendo de los tipos de material de partida, reactivo y catalizador, pero la temperatura en el fondo de la columna de destilación multietapa se encuentra generalmente dentro de un intervalo de 50 a 350°C, preferentemente de 150 a 250°C. Además, la presión de reacción varía dependiendo de los tipos de compuestos utilizados como materia prima, la temperatura de reacción y demás, y puede ser bien una presión reducida, bien una presión normal, o bien una presión aplicada, pero generalmente se encuentra un intervalo de 0,1 a $2,03 \cdot 10^7$ Pa. Por ejemplo, en el caso de que el compuesto monohidroxiaromático sea fenol, y R¹ en el carbonato alifático contenga de 4 átomos de carbono, es preferente llevar a cabo la operación en condiciones de presión normal a una presión aplicada, en general, en un intervalo de presión normal (aproximadamente 101 KPa) a $2,03 \cdot 10^7$ Pa, para que el componente de bajo punto de ebullición que contiene el alcohol obtenido como producto secundario pueda ser retirado fácilmente en forma gaseosa, la presión se encuentra preferentemente en un intervalo de 110 KPa a 400 KPa, más preferentemente de 160 a 300 KPa. Por otro lado, en el caso de que el compuesto monohidroxiaromático sea fenol, y R¹ en el carbonato alifático contenga 5 o 6 átomos de carbono, para que el alcohol obtenido como producto secundario pueda ser retirado del sistema de reacción de manera eficiente, la operación se lleva a cabo preferentemente en condiciones de presión reducida, generalmente en un intervalo de 100 KPa a 10 Pa, y para que la temperatura en la parte superior de la columna de destilación no sea demasiado baja de modo que el componente de bajo punto de ebullición que contiene alcohol obtenido como producto secundario pueda ser retirado fácilmente en forma gaseosa, la presión se encuentra preferentemente en un intervalo de 100 KPa a 1 KPa, más preferentemente de 100 KPa a 10 KPa. La reacción de desproporción que se lleva a cabo adicionalmente, se puede realizar de manera similar, llevándose a cabo generalmente la reacción de desproporción preferentemente en condiciones de presión reducida.

Un rasgo característico de la presente invención es que la producción del carbonato aromático se lleva a cabo mediante la alimentación continua de un carbonato alifático como material de partida, un compuesto monohidroxiaromático como reactivo, y un catalizador que contiene metal en la columna de destilación multietapa con el fin de llevar a cabo la reacción, y la extracción continua de una parte inferior de la columna de carbonatos aromáticos en forma líquida obtenidos a partir del material de partida y el reactivo, mientras se extrae de forma continua del sistema de reacción en forma gaseosa un componente de bajo punto de ebullición que contiene un alcohol obtenido en la reacción como producto secundario. Además, se puede añadir una etapa de alimentar de forma continua en una segunda columna de destilación multietapa el líquido de reacción retirado de la parte inferior de la primera columna de destilación multietapa, bien tal como está o bien después de retirar el material de partida y/o el reactivo del mismo, llevar a cabo una reacción de desproporción, retirar de forma continua del sistema de reacción de un componente de bajo punto de ebullición que contiene un carbonato alifático, obtenido como producto secundario en la reacción de desproporción, en forma gaseosa mediante destilación, y retirar de forma continua carbonatos aromáticos en forma líquida, que incluyen un carbonato de diarilo, desde una parte inferior de la segunda columna de destilación multietapa. Es preferente llevar a cabo esta etapa, con el fin de aumentar el rendimiento del carbonato de diarilo y, además, reciclar el carbonato alifático obtenido como producto secundario en la reacción de desproporción.

Generalmente, el líquido que contiene el carbonato de diarilo extraído de la parte inferior de la segunda columna de destilación se introduce en una columna de destilación con el fin de purificar el carbonato de diarilo mediante destilación. El carbonato de diarilo se retira desde una parte superior de esta columna en forma gaseosa, y el material de punto de ebullición elevado que contiene material obtenido como producto secundario, productos de transposición de Fries de los carbonatos aromáticos, un componente de catalizador y demás se retira desde una parte inferior de la columna. Este material de punto de ebullición elevado puede ser purgado tal como está, o se puede purgar sólo una parte, y el resto se recicla y se reutiliza como un componente de catalizador. En el caso de la reutilización, se puede llevar a cabo la eliminación de material sólido y la purificación, y se puede mezclar además catalizador recién preparado.

Según el proceso de producción de la presente invención, se utiliza un carbonato alifático específico como material de partida, y este material de partida, un compuesto monohidroxiaromático como reactivo, y un catalizador que contiene metal se alimentan de forma continua en una etapa por encima del fondo de una columna de destilación

multietapa con el fin de llevar a cabo la reacción, y se retiran carbonatos aromáticos correspondientes al material de partida y al reactivo de forma continua de una parte inferior de la columna en una forma líquida, mientras que se extrae de forma continua un componente de punto de ebullición bajo que contiene un alcohol obtenido como producto secundario en la reacción del sistema de reacción en forma gaseosa, con lo que un carbonato aromático se puede producir con un mayor rendimiento por un método de destilación reactiva de forma estable y continua, en condiciones ventajosas y sin obstrucción de la columna de destilación multietapa o la deposición de un componente derivado del catalizador. Esto es industrialmente muy útil.

Ejemplos

A continuación, la presente invención se describirá en más detalle por medio de ejemplos, aunque los siguientes ejemplos no constituyen limitación de la presente invención. La acidez/alcalinidad de los líquidos se analizó mediante papel de tornasol. Las concentraciones de los componentes orgánicos en los líquidos se midieron utilizando un cromatógrafo de gases.

1) Método de análisis de cromatografía de gases para carbonatos

Aparato: sistema de GC-2010 fabricado por Shimadzu Corporation

(1) Preparación de la solución de la muestra de análisis

Se pesaron 0,4 g de la solución de reacción, y se añadieron aproximadamente 0,5 ml de dimetilformamida o acetonitrilo. Se añadieron adicionalmente 0,05 g, aproximadamente, de difeniléter o tolueno como patrones internos, preparando de este modo la solución de muestra para el análisis mediante cromatografía de gases.

(2) Condiciones de análisis de cromatografía de gases

Columna: DB-1 (J&W Scientific)

Fase líquida: 100% dimetilpolisiloxano

Longitud: 30 m

Diámetro interior: 0,25 mm

Espesor de la película: 1 mm

Temperatura de la columna: 50°C, (elevada a 10°C/min), 200°C, (mantenida durante 5 min, después elevada a 10°C/min), 300°C

Temperatura de inyección: 300°C

Temperatura del detector: 300°C

Método de detección: FID

(3) Método de análisis cuantitativo

El análisis se llevó a cabo para muestras estándar de las sustancias estándar y se prepararon curvas de calibración, y posteriormente se llevó a cabo el análisis cuantitativo de la solución de muestra de análisis basado en las mismas.

2) Método de cálculo del rendimiento de carbonato aromático

Calculado como % molar producido de carbonato de alquil arilo y carbonato de diarilo obtenido, basado en el número de moles de materia prima (carbonato de dialquilo) alimentados en el reactor. Todas las concentraciones se muestran en peso.

3) Método de análisis cuantitativo de cloro

El análisis cuantitativo de cloro en los líquidos se llevó a cabo utilizando cromatografía iónica.

(1) Pretratamiento mediante combustión de oxígeno

Aparato: TOX-100 fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation

Temperatura de combustión: 800°C

Se tomó 0,1 g de la muestra a analizar, y se llevó a cabo la combustión de oxígeno utilizando el aparato anterior.

(2) Análisis cuantitativo por el método de cromatografía iónica

Aparato: DX-300 fabricado por Dionex

Método de detección: detector de conductividad eléctrica

Columna: AG-4A + AS-4A

Líquido de extracción: 12,5 mmol/L H₂SO₄

Eluido: 10 mmol/L de Na₂B₄O₇

Se preparó en una solución acuosa el residuo obtenido a partir del pretratamiento, y a continuación se llevó a cabo la medición cuantitativa del cloro en la muestra de análisis sobre la base de una curva de calibración que se había preparado utilizando una muestra estándar de cloro.

Ejemplos

La presente invención se describirá ahora por medio de ejemplos. A menos que se indique lo contrario, las presiones indican presiones absolutas, no presiones manométricas. Ejemplo de referencia 1:

[Producción de carbonatos aromáticos mediante reacción de transesterificación]

La producción de carbonatos aromáticos mediante la reacción de transesterificación se llevó a cabo utilizando un aparato tal como el que se muestra en la figura 1. Se alimentó de forma continua a 112 g/h, aproximadamente, un líquido mezclado que contiene carbonato de di(2-etilbutilo), fenol, y tetrafenóxido de titanio como catalizador (ajustado de tal manera que la relación en peso de carbonato di(2-etilbutilo)/fenol en el líquido mezclado fue 70/30 (relación molar 0,96), y la concentración de Ti fue, aproximadamente, de 600 ppm) en forma líquida desde una conducción de transferencia -1- a través de un precalentador -2- en una etapa intermedia de una columna de destilación continua multietapa -3-, que tenía un diámetro interior de 2 pulgadas y una longitud de 4 m, y que estaba empaquetada con 20 etapas de platos perforados en una parte inferior de la columna y empaquetamientos Dixon (6 mm de diámetro) en una parte superior de la columna, y se llevó a cabo la reacción. El calor necesario para la reacción y la destilación se alimenta mediante líquido que circulaba en la parte inferior de la columna a través de un conducto -4- y un intercambiador de calor -5-. Se hizo que la temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa -3- continua fuera 200°C, aproximadamente, la presión en la parte superior de la columna 27 KPa, aproximadamente, y la relación de reflujo 5, aproximadamente. El gas retirado por destilación desde la parte superior de la columna de destilación multietapa -3- continua se hizo pasar a través de un conducto -7-, se condensó mediante un condensador -8- y se retiró de forma continua a 16 g/h, aproximadamente, desde un conducto -11-. El líquido del fondo de la columna se retiró de manera continua a través del conducto -4- a un tanque de almacenamiento -6- a 95 g/h, aproximadamente. Una composición del líquido retirado desde el conducto -11- fue 2-etil-1-butanol y fenol como componentes principales del mismo. Una composición del líquido retirado al tanque de almacenamiento -6- contenía, aproximadamente, 49,5% en peso de carbonato de di(2-etilbutilo), aproximadamente, 27% en peso de carbonato de 2-etilbutil fenilo, y aproximadamente el 2% en peso de carbonato de difenilo. Después de la operación, se examinó el interior de la columna de destilación, y no se encontró ninguna obstrucción, depósito o similar. La relación de conversión de carbonato de di(2-etilbutilo) fue, aproximadamente, del 39,7%, y la relación de conversión del fenol fue aproximadamente, del 41%.

[Producción de carbonato de diarilo mediante reacción de desproporción]

La producción de carbonato de diarilo mediante la reacción de desproporción se llevó a cabo utilizando un aparato tal como el que se muestra en la figura 2. Se alimentó de forma continua a 100 g/h, aproximadamente, líquido retirado del tanque de almacenamiento -6- en el proceso anterior en forma líquida desde una conducción de transferencia -13- a través de un precalentador -14- a una etapa intermedia de una columna de destilación multietapa -15- continua que tenía un diámetro interior de 2 pulgadas y una longitud de 2 m, y que estaba empaquetada con 10 etapas de platos perforados, y se llevó a cabo la reacción (como catalizador, se utilizó tal cual el catalizador contenido en el líquido). El calor necesario para la reacción y la destilación se alimentó mediante un líquido que circulaba en la parte inferior de la columna a través de un conducto -16- y un intercambiador de calor -17-. Se hizo que la temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa -15- continua fuera 230°C, aproximadamente, la presión en la parte superior de la columna 27 KPa, aproximadamente, y la relación de reflujo 2, aproximadamente. El gas retirado por destilación desde la parte superior de la columna de destilación multietapa -15- continua se hizo pasar a través de un conducto -19-, se condensó mediante un condensador -20- y se retiró de forma continua desde un conducto -23-. El líquido del fondo de la columna se retiró de manera continua a través del conducto -16- a un tanque de almacenamiento -18-. Una composición del líquido retirado desde el conducto -23- contenía 2-etil-1-butanol, fenol y carbonato de di(2-etilbutilo). El líquido retirado en el tanque de almacenamiento -18- contenía, aproximadamente, 45% en peso de carbonato de 2-etilbutil fenilo y, aproximadamente, 55% en peso de carbonato de difenilo.

[Purificación del carbonato de diarilo]

La purificación del carbonato de diarilo se llevó a cabo utilizando un aparato tal como el que se muestra en la figura 3. Se introdujo de forma continua líquido desde el tanque de almacenamiento -18- a 100 g/h, aproximadamente, desde un conducto -25- a través de un precalentador -26- en una etapa intermedia de una columna de destilación multietapa -27- continua que tenía un diámetro interior de 2 pulgadas y una longitud de 2 m y que estaba rellena con empaquetamientos Dixon (6 mm de diámetro), y se llevó a cabo la separación mediante destilación. El calor necesario para la separación mediante destilación se alimentó mediante un líquido que circulaba en la parte inferior de la columna a través de un conducto -28- y un intercambiador de calor -29-. Se hizo que la temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa -27- continua fuera 210°C, aproximadamente, la presión en la

parte superior de la columna 1,5 KPa, aproximadamente, y la relación de reflujo 1, aproximadamente. El gas retirado por destilación desde la parte superior de la columna de destilación multietapa -27- continua se hizo pasar a través de un conducto -31-, se condensó mediante un condensador -32- y se retiró de forma continua desde un conducto -35- a un tanque de almacenamiento -36-. El líquido desde el fondo de la columna se retiró de manera continua a través del conducto -28- a un tanque de almacenamiento -30-. Una composición del líquido retirado desde el conducto -35- contenida carbonato de di(2-etilbutilo), carbonato de 2-etilbutil fenilo y carbonato de difenilo. A continuación, se introdujo líquido desde el tanque de almacenamiento -36- de forma continua a 200 g/h, aproximadamente, desde un conducto -37- a través de un precalentador -38- a una etapa intermedia de una columna de destilación multietapa -39- continua que tenía un diámetro interior de 2 pulgadas y una longitud de 4 m, y que estaba rellena de empaquetamientos Dixon (6 mm de diámetro), y se llevó a cabo la separación por destilación. El calor necesario para la separación por destilación se alimentó mediante un líquido que circulaba en la parte inferior de la columna a través de un conducto -40- y un intercambiador de calor -41-. Se hizo que la temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa -39- continua fuera 210°C, aproximadamente, la presión en la parte superior de la columna 3 KPa, aproximadamente, y la relación de reflujo 2, aproximadamente. El gas retirado por destilación desde la parte superior de la columna de destilación multietapa -39- continua se hizo pasar a través de un conducto -43-, se condensó mediante un condensador -44- y se retiró de forma continua desde un conducto -47- en un tanque de almacenamiento -48-. Se retiró de manera continua parte del líquido desde una parte intermedia de la columna a través de un conducto -49- a un tanque de almacenamiento -50-. El líquido del fondo de la columna se retiró de manera continua a través del conducto -40- en un tanque de almacenamiento -42- a 1 g/h, aproximadamente. Una composición del líquido retirado desde el conducto -47- contenía, aproximadamente, 83% en peso de carbonato de 2-etilbutil fenilo y, aproximadamente, 17% en peso de carbonato de difenilo. Una composición del líquido retirado desde el conducto -49- fue, aproximadamente, 100% en peso de carbonato de difenilo. El carbonato de difenilo retirado del conducto -49- fue un sólido de color blanco a temperatura ambiente, y no se detectó cloro en el mismo.

25 Ejemplo 1:

(Preparación del catalizador)

30 Se dispusieron en un matraz de reacción equipado con un agitador, un termómetro, un aparato de calefacción/refrigeración y un condensador de reflujo 3400 g (10 moles) de fluoruro de tetra-n-butoxititanio y 1700 g de n-butanol, y el líquido se enfrió a 0°C mientras se mezclaba bien. Mientras se mantenía la temperatura del líquido a 0°C, se añadió un líquido mezclado de 90 g (5 moles) de agua y 2000 g de n-butanol gradualmente durante 1 hora. Después de que la adición se hubiera completado, se elevó la temperatura a 80°C, y se llevaron a cabo el calentamiento y la agitación durante 5 horas. La temperatura del líquido se reduce hasta temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) y, a continuación, el matraz se conectó a un evaporador rotatorio equipado con un controlador de vacío y una bomba de vacío, y un baño de aceite para la calefacción. Mientras se mantenía la temperatura del líquido a 80°C, se separó por destilación un componente de punto de ebullición bajo en una presión reducida de 25 KPa, aproximadamente. Una vez que se había detenido casi por completo la producción de destilado, la temperatura se aumentó gradualmente hasta 230°C, y la presión se redujo aún más hasta 1 Pa y, a continuación, una vez que se había verificado que la producción de destilado se había detenido casi por completo, se retornó la presión con nitrógeno a presión normal, y se retornó la temperatura del líquido a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C), después de lo cual se obtuvieron aproximadamente 2750 g de un líquido viscoso de color amarillo pálido (los resultados del análisis elemental fueron C: 52,3%, H: 9,9%, O: 20,4%, y Ti: 17,4%, y por lo tanto, deduciendo el oxígeno procedente de los grupos BuO, el número de oxígenos puente fue de 1 por cada 2 átomos de Ti, es decir, había un enlace Ti-O-Ti). Se supone que el líquido fue una mezcla que tiene butil titanato dímero [(BuO)₃-Ti-O-Ti-(OBu)₃] como un componente principal del mismo.

50 El matraz se equipó una vez más con un agitador, un termómetro, un aparato de calefacción/refrigeración y un condensador de reflujo, y el líquido se calentó con agitación de tal manera que la temperatura del líquido alcanzó 80°C. Mientras se mantenía la temperatura del líquido a 80°C, se añadieron gradualmente 4700 g (50 moles) de fenol que se había deshidratado anteriormente mediante destilación. Después de que se había completado la adición, el líquido se calentó a 180°C, destilando de este modo un componente de punto de ebullición bajo. Una vez que se había detenido casi por completo la producción de destilado, la temperatura del líquido se aumentó gradualmente hasta 230°C, y el componente que se evapora se separó por destilación. Se conectaron al matraz un controlador de vacío y una bomba de vacío, la presión se redujo gradualmente hasta 1 Pa, y el componente que se evapora se separó por destilación. A continuación, el matraz se sacó del baño de aceite, y se enfrió hasta temperatura ambiente (aproximadamente 20°C), y la presión en el matraz se retornó a la presión normal con nitrógeno. Se obtuvieron aproximadamente 4,300 g de un sólido color anaranjado. Los resultados del análisis elemental fueron C: 64,5%, H: 4,5%, O: 16,7%, y Ti: 14,3%, y por lo tanto, se conjetura que el sólido era una mezcla que tiene un aducto de fenol del titanato de fenilo dímero [(FenO)₃-Ti-O-Ti-(OFen)₃·2FenOH] como un componente principal del mismo. Este sólido anaranjado se tomó como catalizador A.

[Producción de carbonatos aromáticos mediante reacción de transesterificación]

La producción de carbonatos aromáticos mediante reacción de transesterificación se llevó a cabo utilizando el aparato tal como el que se muestra en la figura 1. Se alimentó de forma continua a 120 g/h, aproximadamente, un líquido mezclado que contiene carbonato de di(2-etilbutilo), fenol, y además catalizador A (ajustado de tal manera que la relación en peso de carbonato de di(2-etilbutilo)/fenol en el líquido mezclado fue de 70/30 (relación molar 0,96), y la concentración de Ti fue 2000 ppm, aproximadamente) en forma líquida desde la conducción de transferencia -1- a través del precalentador -2- en una etapa intermedia de la columna de destilación multietapa -3- continua, que tenía un diámetro interior de 2 pulgadas y una longitud de 4 m, y la cual estaba rellena con 20 etapas de platos perforados en una parte inferior de la columna y empaquetamientos Dixon (6 mm de diámetro) en una parte superior de la columna, y se llevó a cabo la reacción. El calor necesario para la reacción y la destilación se alimentó mediante un líquido que circulaba en la parte inferior de la columna a través del conducto -4- y el intercambiador de calor -5-. Se hizo que la temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa -3- continua fuera 180°C, aproximadamente, la presión en la parte superior de la columna 13 KPa, aproximadamente, y la relación de reflujo 4, aproximadamente. El gas retirado por destilación desde la parte superior de la columna de destilación multietapa -3- continua se hizo pasar a través del conducto -7-, se condensó mediante el condensador -8- y se retiró de forma continua a 30 g/h, aproximadamente, desde un conducto -11-. Se retiró el líquido del fondo de la columna a través del conducto -4- al tanque de almacenamiento -6- a 90 g/h, aproximadamente. Una composición del líquido retirado desde el conducto -11- fue 2-etil-1-butanol y fenol como componentes principales del mismo. Una composición del líquido retirado al tanque de almacenamiento -6- contenía, aproximadamente, 57% en peso de carbonato de di(2-etilbutilo), aproximadamente, 31% en peso de carbonato de 2-etilbutil fenilo, y aproximadamente el 3% en peso de carbonato de difenilo. Después de la operación, se examinó el interior de la columna de destilación, y no se encontró ninguna obstrucción, depósito o similar. La relación de conversión de carbonato de di(2-etilbutilo) fue aproximadamente, del 39%, y la relación de conversión de fenol fue, aproximadamente del 41%.

[Producción de carbonato de diarilo mediante reacción de desproporción]

La producción de carbonato de diarilo mediante la reacción de desproporción se llevó a cabo utilizando el aparato tal como el que se muestra en la figura. 2. Se alimentó de forma continua a 100 g/h, aproximadamente, líquido retirado del tanque de almacenamiento -6- en el proceso anterior en forma líquida desde una conducción de transferencia -13- a través de un precalentador -14- a una etapa intermedia de una columna de destilación multietapa -15- continua que tenía un diámetro interior de 2 pulgadas y una longitud de 2 m, y que estaba empaquetada con 10 etapas de platos perforados, y se llevó a cabo la reacción (como catalizador, se utilizó tal cual el catalizador contenido en el líquido). El calor necesario para la reacción y la destilación se alimentó mediante un líquido que circulaba en la parte inferior de la columna a través de un conducto -16- y un intercambiador de calor -17-. Se hizo que la temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa -15- continua fuera 230°C, aproximadamente, la presión en la parte superior de la columna 27 KPa, aproximadamente, y la relación de reflujo 2, aproximadamente. El gas retirado por destilación desde la parte superior de la columna de destilación multietapa -15- continua se hizo pasar a través de un conducto -19-, se condensó mediante un condensador -20- y se retiró de forma continua desde un conducto -23-. El líquido del fondo de la columna se retiró de manera continua a través del conducto -16- a un tanque de almacenamiento -18-. Una composición del líquido retirado desde el conducto -23- contenía 2-etil-1-butanol, fenol y carbonato de di(2-etilbutilo). Una composición del líquido retirado al tanque de almacenamiento -18- contenía, aproximadamente, 45% en peso de carbonato de 2-etilbutil fenilo y, aproximadamente, 55% en peso de carbonato de difenilo.

[Purificación del carbonato de diarilo]

La purificación del carbonato de diarilo se llevó a cabo utilizando un aparato tal como el que se muestra en la figura 3. Se introdujo de forma continua líquido desde el tanque de almacenamiento -18- a 100 g/h, aproximadamente, desde un conducto -25- a través de un precalentador -26- en una etapa intermedia de una columna de destilación multietapa -27- continua que tenía un diámetro interior de 2 pulgadas y una longitud de 2 m y que estaba rellena con empaquetamientos Dixon (6 mm de diámetro), y se llevó a cabo la separación mediante destilación. El calor necesario para la separación mediante destilación se alimentó mediante un líquido que circulaba en la parte inferior de la columna a través de un conducto -28- y un intercambiador de calor -29-. Se hizo que la temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa -27- continua fuera 210°C, aproximadamente, la presión en la parte superior de la columna 1,5 KPa, aproximadamente, y la relación de reflujo 1, aproximadamente. El gas retirado por destilación desde la parte superior de la columna de destilación multietapa -27- continua se hizo pasar a través de un conducto -31-, se condensó mediante un condensador -32- y se retiró de forma continua desde un conducto -35- a un tanque de almacenamiento -36-. Se retiró de manera continua el líquido desde el fondo de la columna a través del conducto -28- a un tanque de almacenamiento -30-. Una composición del líquido retirado desde el conducto -35- contenida carbonato de di(2-etilbutilo), carbonato de 2-etilbutil fenilo y carbonato de difenilo. A continuación, se introdujo líquido desde el tanque de almacenamiento -36- de forma continua a 200 g/h, aproximadamente, desde un conducto -37- a través de un precalentador -38- a una etapa intermedia de una columna de destilación multietapa -39- continua que tenía un diámetro interior de 2 pulgadas y una longitud de 4 m, y que estaba rellena de empaquetamientos Dixon (6 mm de diámetro), y se llevó a cabo la separación por

destilación. El calor necesario para la separación por destilación se alimentó mediante un líquido que circulaba en la parte inferior de la columna a través de un conducto -40- y un intercambiador de calor -41-. Se hizo que la temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa -39- continua fuera 210°C, aproximadamente, la presión en la parte superior de la columna 3 KPa, aproximadamente, y la relación de reflujo 2, aproximadamente. El gas retirado por destilación desde la parte superior de la columna de destilación multietapa -39- continua se hizo pasar a través de un conducto -43-, se condensó mediante un condensador -44- y se retiró de forma continua desde un conducto -47- a un tanque de almacenamiento -48-. Se retiró de manera continua parte del líquido desde una parte intermedia de la columna a través de un conducto -49- a un tanque de almacenamiento -50-. El líquido del fondo de la columna se retiró de manera continua a través del conducto -40- a un tanque de almacenamiento -42- a 1 g/h, aproximadamente. Una composición del líquido retirado desde el conducto -47- contenía, aproximadamente, 83% en peso de carbonato de 2-etilbutil fenilo y, aproximadamente, 17% en peso de carbonato de difenilo. Una composición del líquido retirado desde el conducto -49- fue, aproximadamente, 100% en peso de carbonato de difenilo. El carbonato de difenilo retirado del conducto -49- fue un sólido de color blanco a temperatura ambiente, y no se detectó cloro en el mismo.

Ejemplo de referencia 2:

[Producción de carbonatos aromáticos mediante reacción de transesterificación]

La producción de carbonatos aromáticos mediante la reacción de transesterificación se llevó a cabo utilizando el aparato tal como el que se muestra en la figura 1. Se alimentó de forma continua a 53 g/h, aproximadamente, un líquido mezclado que contiene carbonato de di(2-etilbutilo), fenol, y tetrafenóxido de titanio como un catalizador (ajustado de tal manera que la relación en peso de carbonato de di(2-etilbutilo)/fenol en el líquido mezclado fue de 65/35 (relación molar de 0,75), y la concentración de Ti fue de 600 ppm, aproximadamente) en forma líquida, aproximadamente 53 g/hora desde la conducción de transferencia -1- a través del precalentador -2- en una etapa intermedia de la columna de destilación multietapa -3- continua, que tenía un diámetro interior de 2 pulgadas y una longitud de 4 m, y la cual estaba rellena con 20 etapas de platos perforados en una parte inferior de la columna y empaquetamientos Dixon (6 mm de diámetro) en una parte superior de la columna, y se llevó a cabo la reacción. El calor necesario para la reacción y la destilación se alimentó mediante un líquido que circulaba en la parte inferior de la columna a través del conducto -4- y el intercambiador de calor -5-. Se hizo que la temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa -3- continua fuera 200°C, aproximadamente, la presión en la parte superior de la columna 27 KPa, aproximadamente, y la relación de reflujo 5, aproximadamente. El gas retirado por destilación desde la parte superior de la columna de destilación multietapa -3- continua se hizo pasar a través del conducto -7-, se condensó mediante el condensador -8- y se retiró de forma continua a 9 g/h, aproximadamente, desde un conducto -11-. Se retiró el líquido del fondo de la columna a través del conducto -4- al tanque de almacenamiento -6- a 44 g/h, aproximadamente. Una composición del líquido retirado desde el conducto -11- tenía 2-etil-1-butanol y fenol como componentes principales del mismo. Una composición del líquido retirado al tanque de almacenamiento -6- contenía, aproximadamente, 42% en peso de carbonato de di(2-etilbutilo), aproximadamente, 27% en peso de carbonato de 2-etilbutil fenilo, y aproximadamente el 2% en peso de carbonato de difenilo. Después de la operación, se examinó el interior de la columna de destilación, y no se encontró ninguna obstrucción, depósito o similar. La relación de conversión de carbonato de di(2-etilbutilo) fue aproximadamente, del 41%, y la relación de conversión de fenol fue, aproximadamente del 44%.

Ejemplo de referencia 3:

[Producción de carbonatos aromáticos mediante reacción de transesterificación]

La producción de carbonatos aromáticos mediante la reacción de transesterificación se llevó a cabo utilizando el aparato tal como el que se muestra en la figura 1. Se alimentó de forma continua a 100 g/h, aproximadamente, un líquido mezclado que contiene di(2-etilbutilo) carbonato, fenol, el líquido recogido en el tanque de almacenamiento -42- en el ejemplo 1 como un catalizador (que era un sólido color marrón rojizo que contiene Ti), y 200 ppm de carbonato de 2-etilbutil fenilo (ajustado de tal manera que la relación en peso de carbonato de di(2-etilbutilo)/fenol en el líquido mezclado fue de 71/29 (relación molar 1), y la concentración de Ti fue de 1000 ppm, aproximadamente) en forma líquida desde la conducción de transferencia -1- a través del precalentador -2- en una etapa intermedia de la columna de destilación multietapa -3- continua, que tenía un diámetro interior de 2 pulgadas y una longitud de 4 m, y la cual estaba rellena con 20 etapas de platos perforados en una parte inferior de la columna y empaquetamientos Dixon (6 mm de diámetro) en una parte superior de la columna, y se llevó a cabo la reacción. El calor necesario para la reacción y la destilación se alimentó mediante un líquido que circulaba en la parte inferior de la columna a través del conducto -4- y el intercambiador de calor -5-. Se hizo que la temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa -3- continua fuera 210°C, aproximadamente, la presión en la parte superior de la columna 50 KPa, aproximadamente, y la relación de reflujo 5, aproximadamente. El gas retirado por destilación desde la parte superior de la columna de destilación multietapa -3- continua se hizo pasar a través del conducto -7-, se condensó mediante el condensador -8- y se retiró de forma continua a 14 g/h, aproximadamente, desde el conducto -11-. Se retiró el líquido del fondo de la columna a través del conducto -4- al tanque de almacenamiento -6- a 86 g/h, aproximadamente. Una composición del líquido retirado desde el conducto -11- tenía 2-etil-1-butanol y fenol como componentes principales del mismo. Una composición del líquido retirado al tanque de almacenamiento -6- contenía,

aproximadamente, 47% en peso de carbonato de di(2-etilbutilo), aproximadamente, 32% en peso de carbonato de 2-etilbutil fenilo y, aproximadamente, 1% en peso de carbonato de difenilo. Después de la operación, se examinó el interior de la columna de destilación, y no se encontró ninguna obstrucción, depósito o similar. La relación de conversión de carbonato de di(2-etilbutilo) fue aproximadamente, del 42%, y la relación de conversión de fenol fue, aproximadamente del 42%.

Ejemplo de referencia 4:

[Producción de carbonatos aromáticos mediante reacción de transesterificación]

La producción de carbonatos aromáticos mediante la reacción de transesterificación se llevó a cabo utilizando el aparato tal como el que se muestra en la figura 1. Se alimentó de forma continua a 78 g/h, aproximadamente, un líquido mezclado que contiene carbonato de di(2-etilbutilo), fenol, y tetrafenóxido de titanio como un catalizador (ajustado de tal manera que la relación en peso de carbonato de di(2-etilbutilo)/fenol en el líquido mezclado fue de 55/45 (relación molar de 0,5), y la concentración de Ti fue de 600 ppm, aproximadamente) en forma líquida desde la conducción de transferencia -1- a través del precalentador -2- en una etapa intermedia de la columna de destilación multietapa -3- continua, que tenía un diámetro interior de 2 pulgadas y una longitud de 4 m, y la cual estaba rellena con 20 etapas de platos perforados en una parte inferior de la columna y empaquetamientos Dixon (6 mm de diámetro) en una parte superior de la columna, y se llevó a cabo la reacción. El calor necesario para la reacción y la destilación se alimentó mediante un líquido que circulaba en la parte inferior de la columna a través del conducto -4- y el intercambiador de calor -5-. Se hizo que la temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa -3- continua fuera 200°C, aproximadamente, la presión en la parte superior de la columna 27 KPa, aproximadamente, y la relación de reflujo 5, aproximadamente. El gas retirado por destilación desde la parte superior de la columna de destilación multietapa -3- continua se hizo pasar a través del conducto -7-, se condensó mediante el condensador -8- y se retiró de forma continua a 9 g/h, aproximadamente, desde el conducto -11-. Se retiró el líquido del fondo de la columna a través del conducto -4- al tanque de almacenamiento -6- a 69 g/h, aproximadamente. Una composición del líquido retirado desde el conducto -11- tenía 2-etil-1-butanol y fenol como componentes principales del mismo. Una composición del líquido retirado al tanque de almacenamiento -6- contenía, aproximadamente, 37% en peso de carbonato de di(2-etilbutilo), aproximadamente, 22% en peso de carbonato de 2-etilbutil fenilo, y aproximadamente el 1% en peso de carbonato de difenilo. Después de la operación, se examinó el interior de la columna de destilación, y no se encontró ninguna obstrucción, depósito o similar. La relación de conversión de carbonato de di(2-etilbutilo) fue aproximadamente, del 38%, y la relación de conversión de fenol fue, aproximadamente del 40%.

Ejemplo de referencia 5:

[Producción de carbonatos aromáticos mediante reacción de transesterificación]

La producción de carbonatos aromáticos mediante la reacción de transesterificación se llevó a cabo utilizando el aparato tal como el que se muestra en la figura 1. Se alimentó de forma continua a 86 g/h, aproximadamente, un líquido mezclado que contiene carbonato de di(2-etilbutilo), fenol, y tetrafenóxido de titanio como un catalizador (ajustado de tal manera que la relación en peso de carbonato de di(2-etilbutilo)/fenol en el líquido mezclado fue de 83/17 (relación molar de 2), y la concentración de Ti fue de 600 ppm, aproximadamente) en forma líquida desde la conducción de transferencia -1- a través del precalentador -2- en una etapa intermedia de la columna de destilación multietapa -3- continua, que tenía un diámetro interior de 2 pulgadas y una longitud de 4 m, y la cual estaba rellena con 20 etapas de platos perforados en una parte inferior de la columna y empaquetamientos Dixon (6 mm de diámetro) en una parte superior de la columna, y se llevó a cabo la reacción. El calor necesario para la reacción y la destilación se alimentó mediante un líquido que circulaba en la parte inferior de la columna a través del conducto -4- y el intercambiador de calor -5-. Se hizo que la temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa -3- continua fuera 200°C, aproximadamente, la presión en la parte superior de la columna 27 KPa, aproximadamente, y la relación de reflujo 5, aproximadamente. El gas retirado por destilación desde la parte superior de la columna de destilación multietapa -3- continua se hizo pasar a través del conducto -7-, se condensó mediante el condensador -8- y se retiró de forma continua a 10 g/h, aproximadamente, desde el conducto -11-. Se retiró el líquido del fondo de la columna a través del conducto -4- al tanque de almacenamiento -6- a 76 g/h, aproximadamente. Una composición del líquido retirado desde el conducto -11- tenía 2-etil-1-butanol y fenol como componentes principales del mismo. Una composición del líquido retirado al tanque de almacenamiento -6- contenía, aproximadamente, 62% en peso de carbonato de di(2-etilbutilo), aproximadamente, 29% en peso de carbonato de 2-etilbutil fenilo, y aproximadamente el 1% en peso de carbonato de difenilo. Después de la operación, se examinó el interior de la columna de destilación, y no se encontró ninguna obstrucción, depósito o similar. La relación de conversión de carbonato de di(2-etilbutilo) fue aproximadamente, del 34%, y la relación de conversión de fenol fue, aproximadamente del 34%.

Ejemplo de referencia 6:

[Producción de carbonatos aromáticos mediante reacción de transesterificación]

5 La producción de carbonatos aromáticos mediante la reacción de transesterificación se llevó a cabo utilizando el aparato tal como el que se muestra en la figura 1. Se alimentó de forma continua a 92 g/h, aproximadamente, un líquido mezclado que contiene carbonato de di(n-pentilo), fenol, y tetrafenóxido de titanio como un catalizador (ajustado de tal manera que la relación en peso de carbonato de di(n-pentilo)/fenol en el líquido mezclado fue de 68/32 (relación molar de 1), y la concentración de Ti fue de 600 ppm, aproximadamente) en forma líquida desde la
10 conducción de transferencia -1- a través del precalentador -2- en una etapa intermedia de la columna de destilación multietapa -3- continua, que tenía un diámetro interior de 2 pulgadas y una longitud de 2 m, y la cual estaba rellena con 10 etapas de platos perforados en una parte inferior de la columna y empaquetamientos Dixon (6 mm de diámetro) en una parte superior de la columna, y se llevó a cabo la reacción. El calor necesario para la reacción y la destilación se alimentó mediante un líquido que circulaba en la parte inferior de la columna a través del conducto -4- y el intercambiador de calor -5-. Se hizo que la temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa -3- continua fuera 230°C, aproximadamente, la presión en la parte superior de la columna 60 KPa, aproximadamente, y la relación de reflujo 5, aproximadamente. El gas retirado por destilación desde la parte superior de la columna de destilación multietapa -3- continua se hizo pasar a través del conducto -7-, se condensó mediante el condensador -8- y se retiró de forma continua a 12 g/h, aproximadamente, desde el conducto -11-. Se retiró el líquido del fondo de la columna a través del conducto -4- al tanque de almacenamiento -6- a 80 g/h, aproximadamente. Una composición del líquido retirado desde el conducto -11- tenía n-pentanol y fenol como componentes principales del mismo. Una composición del líquido retirado al tanque de almacenamiento -6- contenía, aproximadamente, 45% en peso de carbonato de di(n-pentilo), aproximadamente, 33% en peso de carbonato de n-pentil fenilo, y aproximadamente el 1% en peso de carbonato de difenilo. Después de la operación, se examinó el interior de la columna de destilación, y no se encontró ninguna obstrucción, depósito o similar. La relación de conversión de carbonato de di(n-pentilo) fue aproximadamente, del 42%, y la relación de conversión de fenol fue, aproximadamente del 42%.

Ejemplo de referencia 7:

30 [Producción de carbonatos aromáticos mediante reacción de transesterificación]

La producción de carbonatos aromáticos mediante la reacción de transesterificación se llevó a cabo utilizando el aparato tal como el que se muestra en la figura 1. Se alimentó de forma continua a 110 g/h, aproximadamente, un líquido mezclado que contiene carbonato de di(n-butilo), fenol, y tetrafenóxido de titanio como un catalizador (ajustado de tal manera que la relación en peso de carbonato de di(n-butilo)/fenol en el líquido mezclado fue de 65/35 (relación molar de 1), y la concentración de Ti fue de 600 ppm, aproximadamente) en forma líquida desde la
35 conducción de transferencia -1- a través del precalentador -2- en una etapa intermedia de la columna de destilación multietapa -3- continua, que tenía un diámetro interior de 2 pulgadas y una longitud de 4 m, y la cual estaba rellena con 20 etapas de platos perforados en una parte inferior de la columna y empaquetamientos Dixon (6 mm de diámetro) en una parte superior de la columna, y se llevó a cabo la reacción. El calor necesario para la reacción y la destilación se alimentó mediante un líquido que circulaba en la parte inferior de la columna a través del conducto -4- y el intercambiador de calor -5-. Se hizo que la temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa -3- continua fuera 200°C, aproximadamente, la presión en la parte superior de la columna 110 KPa, aproximadamente, y la relación de reflujo 4, aproximadamente. El gas retirado por destilación desde la parte superior de la columna de destilación multietapa -3- continua se hizo pasar a través del conducto -7-, se condensó mediante el condensador -8- y se retiró de forma continua a 17 g/h, aproximadamente, desde el conducto -11-. Se retiró el líquido del fondo de la columna a través del conducto -4- al tanque de almacenamiento -6- a 93 g/h, aproximadamente. Una composición del líquido retirado desde el conducto -11- tenía n-butanol, carbonato de di(n-butilo) y fenol como componentes principales del mismo. Una composición del líquido retirado al tanque de almacenamiento -6- contenía, aproximadamente, 52% en peso de carbonato de di(n-butilo), aproximadamente, 22% en peso de carbonato de n-butil fenilo, y aproximadamente el 0,5% en peso de carbonato de difenilo. Después de la operación, se examinó el interior de la columna de destilación, y no se encontró ninguna obstrucción, depósito o similar. La relación de conversión de carbonato de di(n-butilo) fue aproximadamente, del 29%, y la relación de conversión de fenol fue, aproximadamente del 31%.

Ejemplo 2:

(Preparación del catalizador)

60 Se dispusieron en un matraz de reacción equipado con un agitador, un termómetro, un aparato de calefacción/refrigeración y un condensador de reflujo, 3400 g (10 moles) de tetra-n-butoxititanio y 1700 g de n-butanol, y el líquido se enfrió a 0°C mientras se mezclaba bien. Mientras se mantenía la temperatura del líquido a 0°C, se añadió gradualmente durante 1 hora un líquido mezclado de 90 g (5 moles) de agua y 2000 g de n-butanol.
65 Después de que la adición se había completado, la temperatura se elevó a 80°C, y se llevó a cabo calentamiento y agitación durante 5 horas. La temperatura del líquido se redujo hasta temperatura ambiente (aproximadamente

20°C), y posteriormente el matraz se conectó a un evaporador rotatorio equipado con un controlador de vacío y una bomba de vacío, y un baño de aceite para la calefacción. Mientras se mantenía la temperatura del líquido a 80°C, se separó por destilación un componente de punto de ebullición a una presión reducida de 25 KPa, aproximadamente. Una vez que se había detenido casi por completo la producción de destilado, la temperatura del líquido se aumentó gradualmente hasta 230°C, y la presión se redujo aún más hasta 1 Pa y, a continuación, una vez que se ha verificado que se había detenido casi por completo la producción de destilado, la presión se retornó a la presión normal con nitrógeno, y la temperatura del líquido se retornó a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C), después de lo cual se obtuvieron, aproximadamente, 2750 g de un líquido viscoso de color amarillo pálido (los resultados del análisis elemental fueron C: 52,3%, H: 9,9%, O: 20,4%, y Ti: 17,4%, y por lo tanto deduciendo el oxígeno procedente de los grupos BuO, el número de oxígenos puente fue de 1 por 2 átomos de Ti, es decir, había un enlace Ti-O-Ti). Se supuso que el líquido era una mezcla que tiene butil titanato dímero $[(\text{BuO})_3\text{-Ti-O-Ti-(OBu)}_3]$ como un componente principal del mismo. Este líquido se tomó como catalizador B.

[Producción de carbonatos aromáticos mediante reacción de transesterificación]

La producción de carbonatos aromáticos mediante la reacción de transesterificación se llevó a cabo utilizando el aparato tal como el que se muestra en la figura 1. Se alimentó de forma continua a 83 g/h, aproximadamente, un líquido mezclado que contiene carbonato de di(n-butilo), fenol, y el catalizador B anterior (ajustado de tal manera que la relación en peso de carbonato de di(n-butilo)/fenol en el líquido mezclado fue de 65/35 (relación molar de 1), y la concentración de Ti fue de 600 ppm, aproximadamente) en forma líquida desde la conducción de transferencia -1- a través del precalentador -2- en una etapa intermedia de la columna de destilación multietapa -3- continua, que tenía un diámetro interior de 2 pulgadas y una longitud de 2 m, y la cual estaba rellena con 10 etapas de platos perforados en una parte inferior de la columna y empaquetamientos Dixon (6 mm de diámetro) en una parte superior de la columna, y se llevó a cabo la reacción. El calor necesario para la reacción y la destilación se alimentó mediante un líquido que circulaba en la parte inferior de la columna a través del conducto -4- y el intercambiador de calor -5-. Se hizo que la temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa -3- continua fuera 220°C, aproximadamente, la presión en la parte superior de la columna 120 KPa, aproximadamente, y la relación de reflujo 4, aproximadamente. El gas retirado por destilación desde la parte superior de la columna de destilación multietapa -3- continua se hizo pasar a través del conducto -7-, se condensó mediante el condensador -8- y se retiró de forma continua a 5 g/h, aproximadamente, desde el conducto -11-. Se retiró el líquido del fondo de la columna a través del conducto -4- al tanque de almacenamiento -6- a 77 g/h, aproximadamente. Una composición del líquido retirado desde el conducto -11- tenía n-butanol y fenol como componentes principales del mismo. Una composición del líquido retirado al tanque de almacenamiento -6- contenía, aproximadamente, 54% en peso de carbonato de di(n-butilo), aproximadamente, 15% en peso de carbonato de butil fenilo, y aproximadamente el 1% en peso de carbonato de difenilo. Después de la operación, se examinó el interior de la columna de destilación, y no se encontró ninguna obstrucción, depósito o similar. La relación de conversión de carbonato de di(n-butilo) fue aproximadamente, del 21%, y la relación de conversión de fenol fue, aproximadamente del 22%.

Ejemplo de referencia 8:

[Producción de carbonatos aromáticos mediante reacción de transesterificación]

La producción de carbonatos aromáticos mediante la reacción de transesterificación se llevó a cabo utilizando el aparato tal como el que se muestra en la figura 1. Se alimentó de forma continua a 77 g/h, aproximadamente, un líquido mezclado que contiene carbonato de di(2-etilbutilo), fenol, y tetrafenóxido de titanio como un catalizador (ajustado de tal manera que la relación en peso de carbonato de di(2-etilbutilo)/fenol en el líquido mezclado fue de 54,5/45,5 (relación molar de 0,49), y la concentración de Ti fue de 600 ppm, aproximadamente) en forma líquida desde la conducción de transferencia -1- a través del precalentador -2- en una etapa intermedia de la columna de destilación multietapa -3- continua, que tenía un diámetro interior de 2 pulgadas y una longitud de 4 m, y la cual estaba rellena con 20 etapas de platos perforados en una parte inferior de la columna y empaquetamientos Dixon (6 mm de diámetro) en una parte superior de la columna, y se llevó a cabo la reacción. El calor necesario para la reacción y la destilación se alimentó mediante un líquido que circulaba en la parte inferior de la columna a través del conducto -4- y el intercambiador de calor -5-. Se hizo que la temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa -3- continua fuera 200°C, aproximadamente, la presión en la parte superior de la columna 27 KPa, aproximadamente, y la relación de reflujo 5, aproximadamente. El gas retirado por destilación desde la parte superior de la columna de destilación multietapa -3- continua se hizo pasar a través del conducto -7-, se condensó mediante el condensador -8- y se retiró de forma continua a 9 g/h, aproximadamente, desde el conducto -11-. Se retiró el líquido del fondo de la columna a través del conducto -4- al tanque de almacenamiento -6- a 69 g/h, aproximadamente. Una composición del líquido retirado desde el conducto -11- tenía 2-etil-1-butanol y fenol como componentes principales del mismo. Una composición del líquido retirado al tanque de almacenamiento -6- contenía, aproximadamente, 38% en peso de carbonato de di(2-etilbutilo), aproximadamente, 21% en peso de carbonato de 2-etilbutil fenilo, y aproximadamente el 1% en peso de carbonato de difenilo. Después de la operación, se examinó el interior de la columna de destilación, en la que se encontró que había un sólido fino depositado en los platos perforados. La relación de conversión de carbonato de di(2-etilbutilo) fue aproximadamente, del 37%, y la relación de conversión de fenol fue, aproximadamente del 41%.

Ejemplo de referencia 9:

[Producción de carbonatos aromáticos por reacción de transesterificación]

- 5 Se llevó a cabo el proceso del ejemplo 1 incluyendo la desproporción, y posteriormente el líquido retirado desde el conducto -21- y recogido en el tanque de almacenamiento -24- se sometió a separación por destilación, y se recuperó el carbonato de di(2-etilbutilo).

10 La producción de carbonatos aromáticos mediante la reacción de transesterificación se llevó a cabo utilizando el aparato tal como el que se muestra en la figura 1. Se alimentó de forma continua a 112 g/h, aproximadamente, un líquido mezclado que contiene carbonato de di(2-etilbutilo) recuperado tal como se ha descrito anteriormente, fenol, y tetrafenóxido de titanio como un catalizador (ajustado de tal manera que la relación en peso de carbonato de di(2-etilbutilo)/fenol en el líquido mezclado fue de 70/30 (relación molar de 0,96), y la concentración de Ti fue de 600 ppm, aproximadamente) en forma líquida desde la conducción de transferencia -1- a través del precalentador -2- en una etapa intermedia de la columna de destilación multietapa -3- continua, que tenía un diámetro interior de 2 pulgadas y una longitud de 4 m, y la cual estaba rellena con 20 etapas de platos perforados en una parte inferior de la columna y empaquetamientos Dixon (6 mm de diámetro) en una parte superior de la columna, y se llevó a cabo la reacción. El calor necesario para la reacción y la destilación se alimentó mediante un líquido que circulaba en la parte inferior de la columna a través del conducto -4- y el intercambiador de calor -5-. Se hizo que la temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa -3- continua fuera 200°C, aproximadamente, la presión en la parte superior de la columna 27 KPa, aproximadamente, y la relación de reflujo 5, aproximadamente. El gas retirado por destilación desde la parte superior de la columna de destilación multietapa -3- continua se hizo pasar a través del conducto -7-, se condensó mediante el condensador -8- y se retiró de forma continua a 16 g/h, aproximadamente, desde el conducto -11-. Se retiró el líquido del fondo de la columna a través del conducto -4- al tanque de almacenamiento -6- a 95 g/h, aproximadamente. Una composición del líquido retirado desde el conducto -11- tenía 2-etil-1-butanol y fenol como componentes principales del mismo. Una composición del líquido retirado al tanque de almacenamiento -6- contenía, aproximadamente, 49,5% en peso de carbonato de di(2-etilbutilo), aproximadamente, 27% en peso de carbonato de 2-etilbutil fenilo, y aproximadamente el 2% en peso de carbonato de difenilo. Después de la operación, se examinó el interior de la columna de destilación, y no se encontró ninguna obstrucción, depósito o similar. La relación de conversión de carbonato de di(2-etilbutilo) fue aproximadamente, del 39,7%, y la relación de conversión de fenol fue, aproximadamente del 41%.

Ejemplo de referencia 10:

35 [Producción de carbonatos aromáticos mediante reacción de transesterificación]

40 La producción de carbonatos aromáticos mediante la reacción de transesterificación se llevó a cabo utilizando el aparato tal como el que se muestra en la figura 1. Se alimentó de forma continua a 110 g/h, aproximadamente, un líquido mezclado que contiene carbonato de di(n-butilo), fenol, y tetrafenóxido de titanio como catalizador (ajustado de tal manera que la relación en peso de carbonato de di(n-butilo)/fenol en el líquido mezclado fue de 38/62 (relación molar de 0,33), y la concentración de Ti fue de 10000 ppm, aproximadamente) en forma líquida desde la conducción de transferencia -1- a través del precalentador -2- en una etapa intermedia de la columna de destilación multietapa -3- continua, que tenía un diámetro interior de 2 pulgadas y una longitud de 2 m, y la cual estaba rellena con 10 etapas de platos perforados en una parte inferior de la columna y empaquetamientos Dixon (6 mm de diámetro) en una parte superior de la columna, y se llevó a cabo la reacción. El calor necesario para la reacción y la destilación se alimentó mediante un líquido que circulaba en la parte inferior de la columna a través del conducto -4- y el intercambiador de calor -5-. Se hizo que la temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa -3- continua fuera 220°C, aproximadamente, la presión en la parte superior de la columna 300 KPa, aproximadamente, y la relación de reflujo 5, aproximadamente. El gas retirado por destilación desde la parte superior de la columna de destilación multietapa -3- continua se hizo pasar a través del conducto -7-, se condensó mediante el condensador -8- y se retiró de forma continua a 1 g/h, aproximadamente, desde el conducto -11-. Se retiró el líquido del fondo de la columna a través del conducto -4- al tanque de almacenamiento -6- a 109 g/h, aproximadamente. Una composición del líquido retirado desde el conducto -11- tenía n-butanol y fenol como componentes principales del mismo. Una composición del líquido retirado al tanque de almacenamiento -6- contenía, aproximadamente, 30% en peso de carbonato de di(n-butilo), aproximadamente, 5% en peso de carbonato de butil fenilo, y aproximadamente el 0,1% en peso de carbonato de difenilo. Después de la operación, se examinó el interior de la columna de destilación, y se encontró que había un depósito de un sólido fino sobre los platos perforados. La relación de conversión de carbonato de di(n-butilo) fue aproximadamente, del 14%, y la relación de conversión de fenol fue, aproximadamente del 14%.

60 Ejemplo comparativo 1:

[Producción de carbonatos aromáticos mediante reacción de transesterificación]

65 La producción de carbonatos aromáticos mediante la reacción de transesterificación se llevó a cabo utilizando el aparato como el que se muestra en la figura 1. Se alimentó de forma continua a aproximadamente 112 g/h un líquido

mezclado que contiene carbonato de di(n-butilo) y fenol (relación en peso de carbonato de di(2-etilbutilo)/fenol en el líquido mezclado 70/30 (relación molar 0,96)) en forma líquida desde una conducción de transferencia -1- a través del precalentador -2- en una etapa intermedia de la columna de destilación multietapa -3- continua, que tenía un diámetro interior de 2 pulgadas y una longitud de 4 m, y la cual estaba rellena con 20 etapas de platos perforados en una parte inferior de la columna y envases Dixon (6 mm de diámetro) en una parte superior de la columna, se alimentó tetrafenóxido de titanio como catalizador en la parte inferior de la columna de tal manera que la concentración de Ti en base a la cantidad total de materiales alimentados fue de 600 ppm, aproximadamente, y se llevó a cabo la reacción. El calor necesario para la reacción y la destilación se alimentó mediante un líquido que circulaba en la parte inferior de la columna a través del conducto -4- y el intercambiador de calor -5-. Se hizo que la temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa -3- continua fuera 200°C, aproximadamente, la presión en la parte superior de la columna 27 KPa, aproximadamente, y la relación de reflujo 5, aproximadamente. El gas retirado por destilación desde la parte superior de la columna de destilación multietapa -3- continua se hizo pasar a través del conducto -7-, se condensó mediante el condensador -8- y se retiró de forma continua a 1 g/h, aproximadamente, desde el conducto -11-. Se retiró el líquido del fondo de la columna a través del conducto -4- al tanque de almacenamiento -6- a 110 g/h, aproximadamente. Una composición del líquido retirado desde el conducto -11- tenía 2-etil-1-butanol y fenol como componentes principales del mismo. Una composición del líquido retirado al tanque de almacenamiento -6- contenía, aproximadamente, 60% en peso de carbonato de di(2-etilbutilo), aproximadamente, 4% en peso de carbonato de 2-etilbutil fenilo, y aproximadamente el 0,1% en peso de carbonato de difenilo. La relación de conversión de carbonato de di(2-etilbutilo) fue aproximadamente, del 7%, y la relación de conversión de fenol fue, aproximadamente del 6%.

Ejemplo comparativo 2:

[Producción de carbonatos aromáticos mediante reacción de transesterificación]

La producción de carbonatos aromáticos mediante la reacción de transesterificación se llevó a cabo utilizando el aparato tal como el que se muestra en la figura 1. Se alimentó de forma continua a 126 g/h, aproximadamente, un líquido mezclado que contiene carbonato de dimetilo, fenol, y tetrafenóxido de titanio como catalizador (ajustado de tal manera que la relación en peso de carbonato de dimetilo/fenol en el líquido mezclado fue de 73/27 (relación molar de 2,8), y la concentración de Ti fue de 1000 ppm, aproximadamente) en forma líquida desde la conducción de transferencia -1- a través del precalentador -2- en una etapa intermedia de la columna de destilación multietapa -3- continua, que tenía un diámetro interior de 2 pulgadas y una longitud de 2 m, y la cual estaba rellena con 10 etapas de platos perforados en una parte inferior de la columna y empaquetamientos Dixon (6 mm de diámetro) en una parte superior de la columna, y se llevó a cabo la reacción. El calor necesario para la reacción y la destilación se alimentó mediante un líquido que circulaba en la parte inferior de la columna a través del conducto -4- y el intercambiador de calor -5-. Se hizo que la temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa -3- continua fuera 203°C, aproximadamente, la presión en la parte superior de la columna 0,9 MPa, aproximadamente, y la relación de reflujo 0,8, aproximadamente. El gas retirado por destilación desde la parte superior de la columna de destilación multietapa -3- continua se hizo pasar a través del conducto -7-, se condensó mediante el condensador -8- y se retiró de forma continua a 42 g/h, aproximadamente, desde el conducto -11-. Se retiró el líquido del fondo de la columna a través del conducto -4- al tanque de almacenamiento -6- a 84 g/h, aproximadamente.

Una composición del líquido retirado desde el conducto -11- tenía carbonato de dimetilo, metanol y fenol como componentes principales del mismo. Una composición del líquido retirado al tanque de almacenamiento -6- contenía, aproximadamente, 3,4% en peso de carbonato de metil fenilo, y aproximadamente el 0,1% en peso de carbonato de difenilo. Después de la operación, se examinó el interior de la columna de destilación, y se encontró que había un depósito de un sólido fino sobre los platos perforados. La relación de conversión de carbonato de dimetilo fue aproximadamente, del 2,3%, y la relación de conversión de fenol fue, aproximadamente, del 6,6%.

Ejemplo comparativo 3:

[Producción de carbonatos aromáticos mediante reacción de transesterificación]

La producción de carbonatos aromáticos mediante la reacción de transesterificación se llevó a cabo utilizando el aparato tal como el que se muestra en la figura 1. Se alimentó de forma continua a 101 g/h, aproximadamente, un líquido mezclado que contiene carbonato de diheptilo, fenol, y tetrafenóxido de titanio como catalizador (ajustado de tal manera que la relación en peso de carbonato de diheptilo/fenol en el líquido mezclado fue de 73/27 (relación molar de 1), y la concentración de Ti fue de 600 ppm, aproximadamente) en forma líquida desde la conducción de transferencia -1- a través del precalentador -2- en una etapa intermedia de la columna de destilación multietapa -3- continua, que tenía un diámetro interior de 2 pulgadas y una longitud de 2 m, y la cual estaba rellena con 10 etapas de platos perforados en una parte inferior de la columna y empaquetamientos Dixon (6 mm de diámetro) en una parte superior de la columna, y se llevó a cabo la reacción. El calor necesario para la reacción y la destilación se alimentó mediante un líquido que circulaba en la parte inferior de la columna a través del conducto -4- y el intercambiador de calor -5-. Se hizo que la temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa -3- continua fuera 210°C, aproximadamente, la presión en la parte superior de la columna 27 KPa,

aproximadamente, y la relación de reflujo 4, aproximadamente. El gas retirado por destilación desde la parte superior de la columna de destilación multietapa -3- continua se hizo pasar a través del conducto -7-, se condensó mediante el condensador -8- y se retiró de forma continua a 5 g/h, aproximadamente, desde el conducto -11-. Se retiró el líquido del fondo de la columna a través del conducto -4- al tanque de almacenamiento -6- a 96 g/h, aproximadamente. Una composición del líquido retirado desde el conducto -11- tenía heptanol y fenol como componentes principales del mismo. Una composición del líquido retirado al tanque de almacenamiento -6- contenía, aproximadamente, 7,1% en peso de carbonato de heptil fenilo, y aproximadamente el 0,1% en peso de carbonato de difenilo. La relación de conversión de carbonato de diheptilo fue aproximadamente, del 10%, y la relación de conversión de fenol fue, aproximadamente del 10%.

5

10

Aplicabilidad industrial

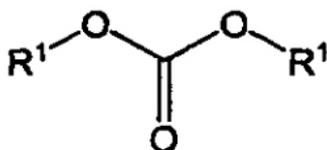
Según la presente invención, un carbonato alifático específico y un compuesto monohidroxiaromático específico se hacen reaccionar entre sí utilizando un método de destilación reactiva en presencia de un catalizador, mediante el que se puede producir un carbonato aromático de forma continua con un elevado rendimiento.

15

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de un carbonato aromático, que comprende las etapas de:

- 5 alimentar de forma continua un carbonato alifático representado por la siguiente fórmula general (1) como material de partida, un compuesto monohidroxiaromático representado por la fórmula general (2) como un reactivo, y un catalizador que contiene metal en una etapa por encima del fondo de una primera columna de destilación multietapa con el fin de llevar a cabo la reacción, y
- 10 retirar de forma continua de un sistema de reacción en forma gaseosa un componente de punto de ebullición bajo que contiene un alcohol obtenido como producto secundario en la reacción, y retirar de forma continua desde una parte inferior de la columna en forma líquida un carbonato aromático representado por la fórmula general (3) obtenido a partir del material de partida y el reactivo,

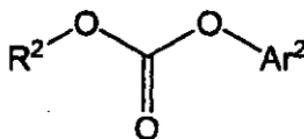


(1),



(2),

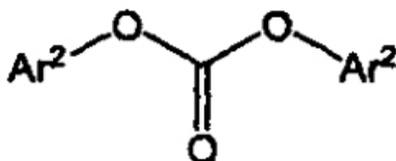
- 15 en la que R^1 en las fórmulas generales (1) y (2) representa un grupo alifático que tiene de 4 a 6 átomos de carbono, y Ar^1 representa un grupo aromático que tiene de 5 a 30 átomos de carbono,



(3),

- 20 en la que R^2 y Ar^2 en las fórmulas generales (3) son los mismos que R^1 y Ar^1 en el material de partida y el reactivo, respectivamente,
- en el que dicho catalizador que contiene metal se disuelve en una fase líquida en dicha reacción, o está presente en una forma líquida durante dicha reacción, y dicho catalizador que contiene metal comprende un titanato orgánico que tiene, como mínimo, un enlace Ti-O-Ti en el mismo.
- 25

2. Proceso, según la reivindicación 1, en el que dicho carbonato aromático puede comprender un carbonato de diarilo representado por la siguiente fórmula general (4):



(4),

- 30 en la que R^2 y Ar^2 en las fórmulas generales (4) son los mismos que R^1 y Ar^1 en el material de partida y el reactivo, respectivamente.

- 35 3. Proceso, según la reivindicación 1, en el que R^1 en el carbonato alifático representado por la fórmula general (1) es un grupo alifático saturado que tiene de 4 a 6 átomos de carbono.

4. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que R' en el carbonato alifático representado por la fórmula general (1) es un grupo alifático saturado que tiene 5 ó 6 átomos de carbono.
- 5 5. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R¹ en el carbonato alifático representado por la fórmula general (1) es un grupo alquilo.
6. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto monohidroxiaromático representado por la fórmula general (2) comprende fenol.
- 10 7. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la temperatura del fondo de la columna en dicha columna de destilación se encuentra dentro de un intervalo de 150 a 250°C.
8. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que una relación molar del reactivo al material de partida alimentado en dicha columna de destilación multietapa se encuentra dentro de un intervalo de 0,1 a 5.
- 15 9. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que primera columna de destilación multietapa tiene no menos de dos etapas teóricas de destilación en la misma, y se hace que el catalizador esté presente en, como mínimo, dos de las etapas.
- 20 10. Proceso, según la reivindicación 1, que comprende además las etapas de:
- alimentar de forma continua en una segunda columna de destilación multietapa el líquido de reacción retirado de la parte inferior de la primera columna de destilación multietapa en el proceso según la reivindicación 1, bien tal como está o bien después de retirar el material de partida y/o el reactivo del mismo, con el fin de llevar a cabo una
- 25 reacción de desproporción;
- retirar de forma continua por destilación en forma gaseosa un componente de punto de ebullición bajo que contiene un carbonato alifático obtenido como producto secundario en la reacción; y
- retirar de forma continua de una parte inferior de la segunda columna de destilación multietapa en forma líquida un carbonato de diarilo representado por la fórmula general (4).
- 30 11. Proceso, según la reivindicación 10, en el que se añaden las etapas según la reivindicación 10 para reciclar el carbonato alifático para su utilización como material de partida en el proceso según la reivindicación 1.

FIG.1

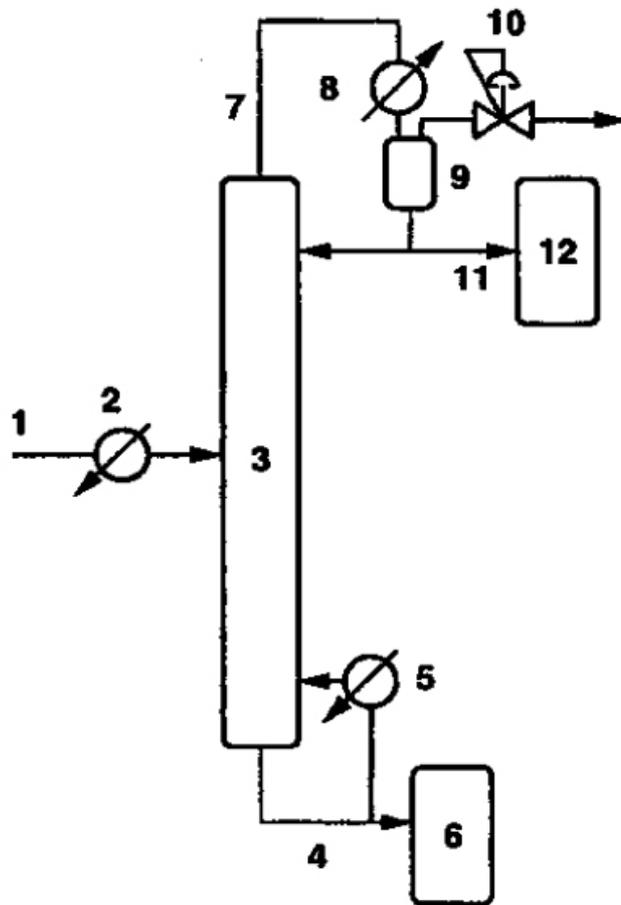


FIG.2

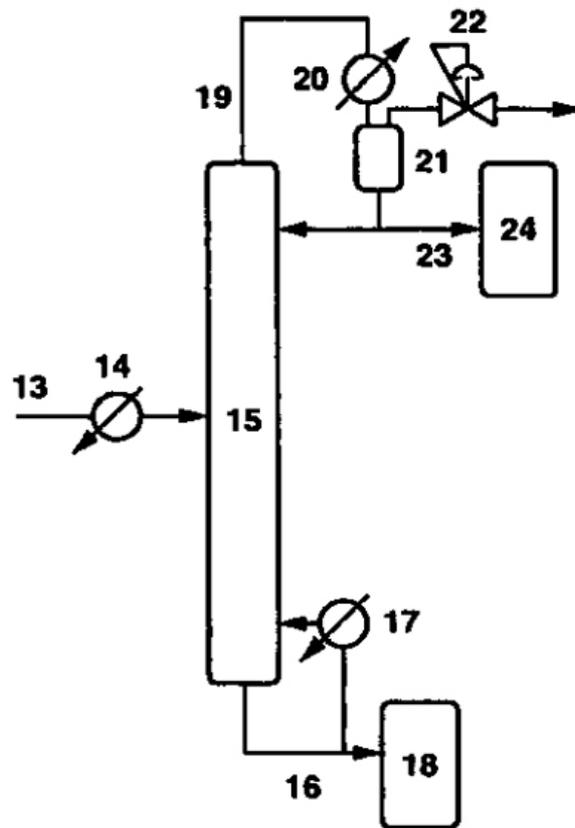


FIG.3

