

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 450 990**

51 Int. Cl.:

C07C 68/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2008 E 08015440 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2014 EP 2036880**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo o alquilarilo a partir de carbonatos de dialquilo**

30 Prioridad:

14.09.2007 DE 102007044033

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

26.03.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**DÜX, ANDRE;
OOMS, PIETER, DR.;
RECHNER, JOHANN, DR.;
BÖHM, MATTHIAS;
HALLENBERGER, KASPAR;
RONGE, GEORG, DR. y
EYNDE, VANDEN JOHAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 450 990 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo o alquilarilo a partir de carbonatos de dialquilo

5 Es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo y/o carbonatos de alquilarilo a partir de carbonatos de dialquilo y compuestos de hidroxilo aromáticos usando al menos dos columnas de reacción, aprovechándose el calor de condensación de una o varias de estas columnas en otras etapas de procedimiento de este procedimiento.

10 La preparación de ésteres de ácido carbónico aromáticos y alifático-aromáticos (carbonatos) mediante transesterificación partiendo de ésteres de ácido carbónico alifáticos y compuestos de hidroxilo aromáticos se conoce en principio. A este respecto se trata de una reacción de equilibrio, en la que la posición del equilibrio está desplazada casi completamente hacia los carbonatos alifáticamente sustituidos. Por tanto es relativamente fácil preparar carbonatos alifáticos a partir de carbonatos aromáticos y alcoholes. Sin embargo, para realizar la reacción en el sentido inverso hacia los carbonatos aromáticos, es necesario desplazar el equilibrio, que se encuentra muy desfavorable, de manera eficaz en el lado de los carbonatos aromáticos, debiéndose usar no sólo catalizadores muy activos, sino también realizaciones de procedimiento adecuadas.

15 Se conoce realizar reacciones de equilibrio de este tipo en columnas y desplazar éstas de esta manera ventajosamente hacia la formación de producto deseada (por ejemplo U. Block, Chem.-Ing. Techn. 49, 151 (1977); DEOS 38 09 417; B. Schleper, B. Gutsche, J. Wnuck y L. Jeromin, Chem.-Ing.-Techn. 62, 226 (1990); Ullmans Encyclopädie der techn. Chemie, 4ª edición, volumen 3; página 375 y siguientes, 1973).

20 Por tanto, en los procedimientos conocidos se realiza la transesterificación también preferentemente de manera continua en el sentido de una transesterificación a contracorriente en una o varias columnas de reacción.

25 En el documento EP-A 0 461 274 se describe un procedimiento de transesterificación continuo para la preparación de carbonatos aromáticos en una o en varias columnas de múltiples etapas conectadas una detrás de otra, haciéndose reaccionar carbonatos de dialquilo o carbonatos de alquilarilo con fenoles y extrayéndose en la cabeza de las columnas los productos volátiles, concretamente los alcoholes de reacción y carbonatos de dialquilo y extrayéndose en el fondo de las columnas los productos de alto punto de ebullición, tales como por ejemplo carbonatos de diarilo. Sin embargo no se proporcionan datos de hasta qué punto puede aprovecharse el calor de escape que se produce en este procedimiento.

30 El documento DE-A 42 26 756 describe un procedimiento de dos etapas para la preparación de carbonatos de diarilo mediante transesterificación de un carbonato de dialquilo con un compuesto de hidroxilo aromático, en el que en una primera etapa se forma a partir de las sustancias de partida en primer lugar el correspondiente carbonato de alquilarilo y en una segunda etapa se forma el carbonato de diarilo. Las indicaciones en la descripción del procedimiento se limitan, a este respecto, a las condiciones de reacción, al catalizador usado y la realización de las columnas de reacción. Sin embargo no se hace ninguna indicación con respecto al uso del calor de escape que se produce.

35 El documento DE-A 42 26 755 describe un procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo en dos columnas de reacción acopladas entre sí energéticamente y materialmente, llevándose a reacción en la primera etapa un compuesto de hidroxilo aromático y un carbonato de dialquilo y haciéndose reaccionar el carbonato de alquilarilo formado a este respecto en la segunda etapa o bien mediante transesterificación con el compuesto de hidroxilo aromático o mediante desproporcionamiento para dar el carbonato de diarilo. Sin embargo es problemático según esto que mediante la integración material y energética del procedimiento no pueden seleccionarse de manera óptima las condiciones de reacción para la formación del carbonato de alquilarilo o carbonato de diarilo, dado que éstas están fijadas mediante la presión existente en las dos etapas y casi idéntica.

45 El documento EP-A 781 760 describe un procedimiento continuo para la preparación de carbonatos aromáticos mediante reacción de un carbonato de dialquilo con un compuesto de hidroxilo aromático en presencia de un catalizador, separación continua del carbonato aromático que se produce en la reacción, de los productos secundarios alcohólicos, del carbonato de dialquilo y del compuesto de hidroxilo aromático, realimentándose el carbonato de dialquilo y el compuesto de hidroxilo aromático de nuevo en la reacción. Si bien las etapas de procedimiento descritas son eficaces con respecto a la realización de reacción en el sentido de un alto rendimiento espacio-tiempo y al procesamiento en el sentido de una secuencia de separación lo más eficaz posible, sin embargo el procedimiento no muestra posibilidades de ningún tipo de una integración energética de la reacción y etapas de procesamiento.

50 El documento WO-A 2006/001256 describe un procedimiento, en el que un compuesto de hidroxilo aromático se hace reaccionar con un carbonato de dialquilo en presencia de un catalizador así como un dispositivo técnico adecuado para ello. Tampoco en este caso se proporcionan puntos de referencia para la integración energética.

55 Sin integración energética correspondientemente eficaz, el consumo de energía del procedimiento descrito anteriormente es como es sabido alto, lo que a su vez cuestiona la ventaja de la preparación libre de fosgeno de carbonatos de arilo desde el punto de vista ecológico y económico.

El documento WO-A 2004/016577 describe un procedimiento para la preparación de carbonatos aromáticos a partir de carbonato de dialquilo y un compuesto de hidroxilo aromático en presencia de un catalizador en varias zonas de reacción separadas y conectadas en serie de una disposición de reactor, usándose el calor de condensación que se produce en la condensación del flujo de vapor de la última zona de reacción para el calentamiento del flujo de líquido introducido en la primera zona de reacción. En este procedimiento es desventajosa, sin embargo, la disposición de reactor costosa. Además, la integración energética de este procedimiento es mejorable.

El documento JP-A 2002-020351 describe un procedimiento discontinuo para la preparación de carbonato de diarilo, del cual puede aprovecharse calor para la generación de vapor. Sin embargo, en este procedimiento son desventajosas la realización discontinua así como la disposición de reactor usada para la reacción con columnas de destilación superpuestas. Sin embargo es desventajoso en este procedimiento en particular su modo de procedimiento discontinuo.

El documento EP 1 795 522 A1 da a conocer un procedimiento para la preparación de un carbonato de diarilo a partir de un carbonato de dialquilo y un compuesto de hidroxilo aromático, en el que el vapor que se produce en la cabeza de una primera columna de reacción (columna A) se alimenta a un condensador y el calor obtenido allí se usa para el calentamiento de un flujo de producto de partida. Sin embargo, los niveles de energía allí disponibles no son posibles para una integración energética de acuerdo con la presente reivindicación.

AGRAWAL, R.; FIDKOWSKI, Z. T.: "On the Use of Intermediate Reboilers in the Rectifying Section and Condensers in the Stripping Section of a Distillation Column" IND. ENG. CHEM. RES., volumen 35, 1996, páginas 2801-2807 describe una destilación con el uso de un condensador intermedio en la parte de concentración de la primera columna de reacción. Esta enseñanza no puede, sin embargo, transferirse sin más a una columna de reacción, dado que las reacciones que se realizan en este caso son completamente distintas.

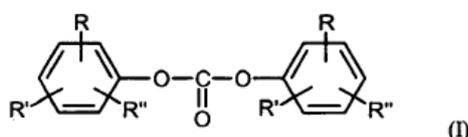
Según esto existía adicionalmente la necesidad de proporcionar un procedimiento para la preparación de carbonatos aromáticos, es decir carbonatos de diarilo y/o carbonatos de alquilarilo, preferentemente carbonatos de diarilo, que no presentara los inconvenientes mencionados anteriormente y en el que fuera posible en comparación con los procedimientos conocidos mencionados anteriormente una integración energética de manera eficaz o pudiera conseguirse una integración energética mejorada.

El objetivo en el que se basaba la invención consistía según esto en proporcionar un procedimiento para la preparación de carbonatos aromáticos, es decir carbonatos de diarilo y/o carbonatos de alquilarilo, preferentemente carbonatos de diarilo, en el que fuera posible en comparación con los procedimientos conocidos una integración energética de manera eficaz o pudiera conseguirse una integración energética mejorada.

Este objetivo se consiguió de acuerdo con la invención debido a que mediante la integración de calor adecuada en un procedimiento para la preparación de carbonatos aromáticos, es decir carbonatos de diarilo y/o carbonatos de alquilarilo, a partir de carbonatos de dialquilo y compuestos de hidroxilo aromáticos puede reducirse claramente el consumo de energía en al menos dos columnas de reacción.

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de al menos un carbonato de diarilo y/o carbonato de alquilarilo a partir de al menos un carbonato de dialquilo y al menos un compuesto de hidroxilo aromático de acuerdo con la reivindicación 1.

Los carbonatos de diarilo preparados en el contexto de la invención son preferentemente aquéllos de fórmula general (I)



en la que R, R' y R'' representan independientemente entre sí H, alquilo C₁-C₃₄ lineal o ramificado, eventualmente sustituido, preferentemente alquilo C₁-C₆, de manera especialmente preferente alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₃₄, preferentemente alcoxilo C₁-C₆, de manera especialmente preferente alcoxilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₃₄, alquilarilo C₇-C₃₄, arilo C₆-C₃₄ o un resto halógeno, preferentemente un resto cloro y R, R' y R'' pueden ser iguales o distintos en los dos lados de la fórmula (I). R puede significar también -COO-R''', pudiendo ser R''' H, alquilo C₁-C₃₄ eventualmente ramificado, preferentemente alquilo C₁-C₆, de manera especialmente preferente alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₃₄, preferentemente alcoxilo C₁-C₆, de manera especialmente preferente alcoxilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₃₄, alquilarilo C₇-C₃₄ o arilo C₆-C₃₄. Preferentemente, R, R' y R'' son iguales en los dos lados de fórmula (I). De manera muy especialmente preferente R, R' y R'' representan H.

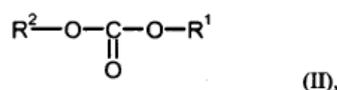
Los carbonatos de diarilo de fórmula general (I) son por ejemplo: carbonato de difenilo, carbonatos de metilfenilfenilo y carbonatos de di-(metilfenilo), también como mezcla, pudiendo ser discrecional la posición del grupo metilo en los

anillos de fenilo, así como carbonatos de dimetilfenil-fenilo y carbonatos de di-(dimetilfenilo), también como mezcla, pudiendo ser discrecional la posición de los grupos metilo en los anillos de fenilo, carbonatos de clorofenil-fenilo y carbonatos de di-(clorofenilo), pudiendo ser discrecional la posición del grupo metilo en los anillos de fenilo, carbonato de 4-etilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-etilfenilo), carbonato de 4-n-propilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-propilfenilo), carbonato de 4-iso-propilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-iso-propilfenilo), carbonato de 4-n-butilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-butilfenilo), carbonato de 4-iso-butilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-iso-butilfenilo), carbonato de 4-terc-butilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-terc-butilfenilo), carbonato de 4-n-pentilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-pentilfenilo), carbonato de 4-n-hexilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-hexilfenilo), carbonato de 4-iso-octilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-iso-octilfenilo), carbonato de 4-n-nonilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-nonilfenilo), carbonato de 4-ciclohexilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-ciclohexilfenilo), carbonato de 4-(1-metil-1-feniletíl)-fenil-fenilo, carbonato de di-[4-(1-metil-1-feniletíl)-fenilo], carbonato de bifenil-4-il-fenilo, carbonato de di-(bifenil-4-ilo), carbonato de (1-naftil)-fenilo, carbonato de (2-naftil)-fenilo, carbonato de di-(1-naftilo), carbonato de di-(2-naftilo), carbonato de 4-(1-naftil)-fenil-fenilo, carbonato de 4-(2-naftil)-fenil-fenilo, carbonato de di-[4-(1-naftil)fenilo], carbonato de di-[4-(2-naftil)fenilo], carbonato de 4-fenoxifenil-fenilo, carbonato de di-(4-fenoxifenilo), carbonato de 3-pentadecilfenil-fenilo, carbonato de di-(3-pentadecilfenilo), carbonato de 4-tritilfenilfenilo, carbonato de di-(4-tritilfenilo), carbonato de metilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(metilsalicilato), carbonato de etilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(etilsalicilato), carbonato de n-propilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(n-propilsalicilato), carbonato de iso-propilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(iso-propilsalicilato), carbonato de n-butilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(n-butilsalicilato), carbonato de iso-butilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(iso-butilsalicilato), carbonato de terc-butilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(terc-butilsalicilato), carbonato de di-(fenilsalicilato) y carbonato de di-(bencilsalicilato).

Los carbonatos de diarilo preferentes son: carbonato de difenilo, carbonato de 4-terc-butilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-terc-butilfenilo), carbonato de bifenil-4-il-fenilo, carbonato de di-(bifenil-4-ilo), carbonato de 4-(1-metil-1-feniletíl)-fenil-fenilo y carbonato de di-[4-(1-metil-1-feniletíl)-fenilo].

25 Se prefiere especialmente carbonato de difenilo.

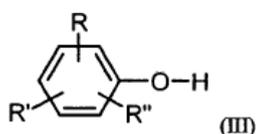
Los carbonatos de dialquilo usados preferentemente en el contexto de la invención son aquéllos de fórmula (II)



en la que R¹ y R² independientemente entre sí representan alquilo C₁-C₃₄ lineal o ramificado, eventualmente sustituido, preferentemente representan alquilo C₁-C₆, de manera especialmente preferente representan alquilo C₁-C₄. A este respecto, R¹ y R² pueden ser iguales o distintos. Preferentemente, R¹ y R² son iguales.

Los carbonatos de dialquilo preferentes son carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de di(n-propilo), carbonato de di(iso-propilo), carbonato de di(n-butilo), carbonato de di(sec-butilo), carbonato de di(terc-butilo) o carbonato de dihexilo. Se prefieren especialmente carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo. Se prefiere muy especialmente carbonato de dimetilo.

35 Los compuestos de hidroxilo aromáticos adecuados en el contexto de la invención son preferentemente aquéllos de fórmula general (III)



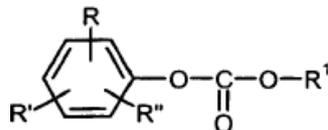
en la que R, R' y R'' independientemente entre sí pueden tener el significado mencionado para la fórmula general (I).

Tales compuestos de hidroxilo aromáticos son por ejemplo: fenol, o-, m- o p-cresol, también como mezcla de cresoles, dimetilfenol, también como mezcla, pudiendo ser arbitraria la posición de los grupos metilo en el anillo de fenol, por ejemplo 2,4-, 2,6-, o 3,4-dimetilfenol, o-, m o p-clorofenol, o-, m- o p-etilfenol, o-, m- o p-n-propilfenol, 4-iso-propilfenol, 4-n-butilfenol, 4-iso-butilfenol, 4-terc-butilfenol, 4-n-pentilfenol, 4-n-hexilfenol, 4-iso-octilfenol, 4-n-nonilfenol, o-, m- o p-metoxifenol, 4-ciclohexilfenol, 4-(1-metil-1-feniletíl)-fenol, bifenil-4-ol, 1-naftol, 2-1-naftol, 4-(1-naftil)fenol, 4-(2-naftil)-fenol, 4-fenoxifenol, 3-pentadecilfenol, 4-tritilfenol, ácido metilsalicílico, ácido etilsalicílico, ácido n-propilsalicílico, ácido iso-propilsalicílico, ácido n-butilsalicílico, ácido iso-butilsalicílico, ácido terc-butilsalicílico, ácido fenilsalicílico y ácido bencilsalicílico.

Los compuestos de hidroxilo aromáticos preferentes son fenol, 4-terc-butilfenol, bifenil-4-ol y 4-(1-metil-1-feniletíl)-fenol.

Se prefiere especialmente fenol.

Los carbonatos de alquilarilo preparados en el contexto de la invención son preferentemente aquéllos de fórmula general (IV)



5 en la que R, R' y R'' pueden tener el significado mencionado para la fórmula general (I) y R¹ puede tener el significado mencionado para la fórmula general (II).

10 Los carbonatos de alquilarilo preferentes son carbonato de metil-fenilo, carbonato de etil-fenilo, carbonato de propil-fenilo, carbonato de butilfenilo y carbonato de hexil-fenilo, carbonato de metil-(o-cresilo), carbonato de metil-(p-cresilo), carbonato de etil-(o-cresilo), carbonato de etil-(p-cresilo), carbonato de metil- o etil-(p-clorofenilo). Los carbonatos de alquilarilo especialmente preferentes son carbonato de metil-fenilo y carbonato de etil-fenilo. Se prefiere muy especialmente carbonato de metil-fenilo.

Tanto los carbonatos de dialquilo adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención como los compuestos de hidroxilo aromáticos los conoce el experto y pueden obtenerse comercialmente o pueden prepararse según procedimientos igualmente conocidos por el experto.

15 **Alquilo C₁-C₄** representa en el contexto de la invención por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, **alquilo C₁-C₆** además por ejemplo representa n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, neo-pentilo, 1-etilpropilo, ciclohexilo, ciclopentilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo, **alquilo C₁-C₃₄** además por ejemplo representa n-heptilo y n-octilo, pinaquilo, adamantilo, los mentilos isoméricos, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo. Lo mismo se aplica para el correspondiente resto alquilo por ejemplo en restos aralquilo o alquilarilo. Los restos alquilenos en los correspondientes restos hidroxialquilo o aralquilo o alquilarilo representan por ejemplo los restos alquilenos que corresponden a los restos alquilo anteriores.

25 **Arilo** representa un resto aromático carbocíclico con 6 a 34 átomos de carbono de estructura principal. Lo mismo se aplica para la parte aromática de un resto arilalquilo, también denominado resto aralquilo, así como para componentes arilo de grupos más complejos, tales como por ejemplo restos arilcarbonilo.

30 **Arilalquilo o aralquilo** significa respectivamente de manera independiente un resto alquilo de cadena lineal, cíclico, ramificado o no ramificado según la definición anterior, que puede estar sustituido una vez, varias veces o completamente con restos arilo de acuerdo con la definición anterior.

La enumeración anterior ha de entenderse a modo de ejemplo y no como limitación.

35 En el procedimiento de acuerdo con la invención se usan el(los) compuesto(s) de hidroxilo aromático(s) y el o los carbonatos de dialquilo preferentemente en la proporción en mol de 1 : 0,1 a 1 : 10, de manera especialmente preferente de 1 : 0,2 a 1 : 5, de manera muy especialmente preferente de 1 : 0,5 a 1 : 3 en la primera columna de reacción. A este respecto, la proporción en mol indicada no considera la realimentación del compuesto de hidroxilo aromático o carbonato de dialquilo a la columna de reacción a través de uno o varios condensadores de cabeza (véase en (b)) o uno o varios evaporadores de fondo posiblemente existentes.

El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en al menos dos columnas de reacción.

40 Como primera y segunda columna de reacción o eventualmente tercera columna u otras columnas se tienen en cuenta columnas conocidas para el experto. Éstas son por ejemplo columnas de destilación o de rectificación, preferentemente columnas de destilación reactiva o de rectificación reactiva.

45 La primera columna de reacción contiene al menos una parte de concentración en la parte superior de la columna y al menos una zona de reacción por debajo de la parte de concentración, que presenta al menos dos secciones. Cada una de las dos secciones presenta independientemente entre sí de manera preferente respectivamente de 0 a 20, preferentemente de 0,1 a 20 etapas teóricas. En formas de realización preferentes, al menos una parte de concentración de la primera columna de reacción está dotada de al menos un condensador intermedio. El condensador intermedio está colocado preferentemente entre las dos secciones de la parte de concentración. En este caso se divide la parte de concentración en una parte de concentración superior y una parte de concentración inferior.

50 La primera columna de reacción se hace funcionar preferentemente en contracorriente, conduciéndose

preferentemente en al menos una zona de reacción de esta columna el compuesto de hidroxilo aromático de manera líquida desde la cabeza hacia el fondo y conduciéndose el carbonato de dialquilo en forma de gas en contra de este flujo líquido. A este respecto, la primera columna de reacción se hace funcionar preferentemente de modo que al menos a una zona de reacción, preferentemente en el tercio superior de la zona de reacción, se dosifican uno o
 5 varios flujos que contienen el compuesto de hidroxilo aromático y eventualmente catalizadores de transesterificación disueltos, preferentemente con la temperatura que impera en este punto de la columna, de manera líquida o con proporción de gas únicamente baja, ascendiendo la proporción de gas preferentemente a menos del 20 % en peso. Además se deslizan uno o varios flujos que contienen el carbonato de dialquilo en la zona de reacción, preferentemente en el tercio inferior de esta zona de reacción, realizándose la dosificación preferentemente en forma
 10 de gas o de manera sobrecalentada. En formas de realización preferentes puede ascender el sobrecalentamiento del flujo de vapor a de 0 °C a 50 °C. Además, la temperatura del punto de rocío depende preferentemente de la presión existente en la zona de reacción en el sitio de dosificación del respectivo flujo que contiene carbonato de dialquilo.

Tras pasar la(s) zona(s) de reacción se extrae el alcohol alquílico formado durante la reacción, tras recorrer la o las partes de concentración, en la cabeza de la primera columna de reacción. En caso del alcohol alquílico formado durante la reacción, también denominado alcohol de reacción, se trata en el contexto de la invención del alcohol que se libera en la transesterificación, preferentemente R¹-OH o R²-OH, teniendo R¹ y R² el significado mencionado para la fórmula general (II). El flujo extraído en la cabeza de la primera columna de reacción contiene en general de manera adicional al alcohol alquílico formado durante la reacción aún carbonato de dialquilo en exceso o que no ha reaccionado y compuestos secundarios volátiles, tales como por ejemplo dióxido de carbono o dialquiléter. Debido a la o las partes de concentración existentes, este flujo contiene cantidades únicamente bajas de componentes de punto de ebullición superior, tal como por ejemplo el compuesto de hidroxilo aromático. La parte de concentración sirve para la separación de los componentes de punto de ebullición superior evaporados conjuntamente en la zona de reacción, tales como por ejemplo el compuesto de hidroxilo aromático o carbonato de alquilarilo de los alcoholes de reacción volátiles o carbonatos de dialquilo. Esto tiene la ventaja de que la separación de los alcoholes alquílicos formados durante la reacción de los carbonatos de dialquilo puede realizarse a un nivel de temperatura bajo.

La primera columna de reacción se hace funcionar en formas de realización preferentes en condiciones de reflujo. Por condiciones de reflujo ha de entenderse un modo de funcionamiento en el que se condensa parcial o completamente el flujo de vapor en el extremo superior de la parte de concentración (véase en (b)) y el condensado que se produce a este respecto se alimenta parcial o completamente de nuevo como reflujo en el extremo superior de la parte de concentración. La proporción de reflujo asciende a este respecto a preferentemente de 0,1 a 20, de manera especialmente preferente de 0,1 a 10 y de manera muy especialmente preferente de 0,1 a 3, correspondiendo la proporción de reflujo en el contexto de la invención a la proporción en peso del condensado realimentado a la columna con respecto al vapor extraído en la cabeza de la columna sin condensado realimentado.

En formas de realización preferentes, la primera columna de reacción presenta por debajo de una zona de reacción al menos una parte de desviación.

La primera columna de reacción puede estar dotada además preferentemente de uno o varios evaporadores de fondo. En la realización de la primera columna de reacción con una parte de desviación se usa preferentemente de manera adicional un evaporador de fondo que evapora total o parcialmente el líquido que se descarga por la parte de desviación. Este flujo de líquido evaporado total o parcialmente se realimenta total o parcialmente de nuevo a la primera columna de reacción. En el caso de una forma de realización sin parte de desviación se evapora total o parcialmente en un evaporador de fondo usado eventualmente el líquido que se descarga de la zona de reacción y se realimenta total o parcialmente de nuevo a la primera columna de reacción.

En las formas de realización preferentes, en las que al menos una parte de concentración de la primera columna de reacción está dotada de al menos un condensador intermedio, está dividida la parte de concentración de la primera columna de reacción, que está dotada de al menos un condensador intermedio, en una parte de concentración inferior y una superior (dos secciones), de las cuales la parte de concentración inferior se encuentra por debajo del condensador intermedio y la parte de concentración superior se encuentra por encima del condensador intermedio.

La o las partes de concentración con al menos un condensador intermedio pueden alojarse en formas de realización preferentes conjuntamente con la o las partes de reacción y eventualmente al menos una parte de desviación en la columna de reacción. A este respecto se conduce la mezcla en forma de vapor que procede de la o las zonas de reacción desde abajo en una sección inferior de la parte de concentración o eventualmente la parte de concentración inferior, teniendo lugar un empobrecimiento del compuesto de hidroxilo aromático. La mezcla en forma de vapor que procede de esta sección inferior o eventualmente la parte de concentración inferior se conduce a un condensador intermedio, donde ésta se condensa parcialmente y el condensado que se produce se alimenta en el extremo superior de la sección inferior de la parte de concentración o eventualmente la parte de concentración inferior.

En otra forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, el condensador intermedio no se integra en la primera columna de reacción sino que se realiza como condensador intermedio separado fuera de la primera columna de reacción.

En otra forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención no se integran el condensador intermedio y la sección superior de la parte de concentración en la columna de reacción sino que se alojan por separado fuera de la primera columna de reacción.

5 Por debajo de la zona de reacción y de una parte de desviación eventualmente existente se obtiene una mezcla que contiene carbonato de alquilarilo, fenol en exceso o que no ha reaccionado, carbonato de diarilo, catalizadores de transesterificación, carbonato de dialquilo, alcohol de reacción y compuestos de alto punto de ebullición que se producen durante la reacción o contenidos ya en los productos de partida. Con el uso de una parte de desviación se reduce el contenido en compuestos volátiles, tales como por ejemplo carbonato de dialquilo y alcohol de reacción, formándose en presencia del catalizador de transesterificación posiblemente más carbonato de alquilarilo y/o
10 carbonato de diarilo. La energía necesaria para ello se alimenta preferentemente mediante uno o varios evaporadores.

En todas las secciones de la primera columna de reacción, es decir tanto en la parte de concentración y eventualmente la parte de desviación como en la zona de reacción pueden usarse cuerpos llenadores o empaquetaduras ordenadas. Los cuerpos llenadores o empaquetaduras ordenadas que van a usarse son aquéllos habituales para destilaciones, tal como se describen por ejemplo en Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, volumen 2, páginas 528 y siguientes. Como ejemplos de cuerpos llenadores se mencionan anillos Raschig o Pall y Novalox, sillines Berl, Intalex o Torus, interempaquetaduras y como ejemplos de empaquetaduras ordenadas se mencionan empaquetaduras de chapa y tejido (tales como por ejemplo empaquetaduras BX, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak y empaquetadura CY) de distintos materiales, tales como vidrio, cerámica, porcelana, acero inoxidable, plástico. Se prefieren cuerpos llenadores y empaquetaduras ordenadas que presenten una gran superficie, una buena humectación así como tiempo de permanencia suficiente de la fase líquida. Estos son por ejemplo anillos Pall y Novalox, sillines Berl, empaquetaduras BX, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak y empaquetaduras CY.

Como alternativa son adecuados también platos de columna, tales como por ejemplo platos tamizadores, de campana, de válvula, de túnel. En la o las zonas de reacción de la columna de reacción se prefieren especialmente platos de columna con altos tiempos de permanencia con buen intercambio de sustancias, por ejemplo platos de campana, platos de válvula o de túnel con altos aliviaderos. El número de platos teórico de la zona de reacción asciende preferentemente a de 3 a 50, de manera especialmente preferente de 10 a 50 y de manera muy especialmente preferente de 10 a 40. El volumen de retención del líquido asciende preferentemente a del 1 % al 80 %
25 %, de manera especialmente preferente del 5 % al 70 % y de manera muy especialmente preferente del 7 % al 60 % del volumen interno de columna de la zona de reacción. El diseño más exacto de la(s) zona(s) de reacción, de la parte de desviación que va a usarse eventualmente y de la o las partes de concentración puede realizarse por el experto.

La temperatura de la(s) zona(s) de reacción se encuentra preferentemente en el intervalo de 100 °C a 300 °C, de manera especialmente preferente de 120 °C a 250 °C, de manera muy especialmente preferente de 150 °C a 240 °C. En formas de realización preferentes se ajusta en la zona de reacción una temperatura de reacción óptima por un lado mediante la elección de las condiciones de funcionamiento y por otro lado mediante adición de calor adicional en la zona de uno o varios platos de reacción. La aportación de calor en los platos de reacción puede realizarse a este respecto o bien mediante intercambiadores de calor o a través de platos de reacción con posibilidad para la entrada de calor. Es ventajoso realizar la transesterificación de acuerdo con la invención no sólo a presión normal, sino también a presión elevada o reducida. La presión de la zona de reacción se encuentra por tanto preferentemente en el intervalo de 50 kPa a 2000 kPa (absolutos), de manera especialmente preferente de 80 kPa a 1500 kPa (absolutos), de manera muy especialmente preferente de 90 kPa a 1000 kPa (absolutos).

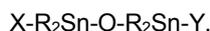
Para las etapas de reacción que se producen en la primera columna de reacción pueden usarse catalizadores de transesterificación conocidos por la bibliografía. Estos son catalizadores de transesterificación conocidos por la bibliografía para transesterificación de carbonato de dialquilo-fenol, tales como por ejemplo hidruros, óxidos, hidróxidos, alcoholatos, amidas y otras sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, tales como de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio y calcio, preferentemente litio, sodio, potasio, magnesio y calcio y de manera especialmente preferente litio, sodio y potasio (véanse por ejemplo los documentos US 3 642 858, US 3 803 201 o EP-A 1082). Las sales de los metales alcalinos y alcalinotérreos pueden ser también aquéllas de ácidos orgánicos o inorgánicos, tales como de ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido benzoico, ácido esteárico, ácido carbónico (carbonatos o hidrogenocarbonatos), ácido fosfórico, ácido cianhídrico, ácido tiocianico, ácido bórico, ácido estánnico, ácido estannoico C₁₄ o ácido antimónico. Preferentemente se tienen en cuenta como compuestos de los metales alcalinos y alcalinotérreos los óxidos, hidróxidos, alcoholatos, acetatos, propionatos, benzoatos, carbonatos e hidrogenocarbonatos, de manera especialmente preferente se usan hidróxidos, alcoholatos, acetatos, benzoatos o carbonatos. Los compuestos de metal alcalino o alcalinotérreo mencionados se usan preferentemente en cantidades del 0,001 % al 2 % en peso, preferentemente del 0,005 % al 0,9 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,01 % al 0,5 % en peso, con respecto al peso de la mezcla de reacción que va a reaccionar.

60 Otros catalizadores que pueden usarse de acuerdo con la invención son compuestos metálicos tales como AlX₃, TiX₃, UX₄, TiX₄, VOX₃, VX₅, ZnX₂, FeX₃, PbX₂ y SnX₄, en los que X representa restos halógeno, acetoxilo, alcoxilo o

ariloxilo (documento DE-OS 2 58 412). Los catalizadores que pueden usarse de manera especialmente preferente son compuestos metálicos tales como AlX_3 , TiX_4 , PbX_2 y SnX_4 , tales como por ejemplo tetracloruro de titanio, tetrametóxido de titanio, tetrafenóxido de titanio, tetraetóxido de titanio, tetraisopropilato de titanio, tetradodecilato de titanio, tetraisooctilato de estaño y triisopropilato de aluminio. Se prefieren muy especialmente compuestos metálicos TiX_4 . Los compuestos metálicos mencionados se usan preferentemente en cantidades del 0,001 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,005 % al 5 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,01 % al 5 % en peso, con respecto al peso de la mezcla de reacción que va a reaccionar.

Halógeno significa en el contexto de la invención flúor, cloro o bromo, preferentemente flúor o cloro, de manera especialmente preferente cloro.

Otros catalizadores que pueden usarse de acuerdo con la invención son compuestos de organoestaño de fórmula general $(\text{R}^{11})_{4-x}\text{-Sn}(\text{Y})_x$, en la que Y representa un resto OCOR^{12} , OH o OR, significando R^{12} alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ o alquilarilo $\text{C}_7\text{-C}_{13}$, R^{11} independientemente de R^{12} tiene el significado de R^{12} y x significa un número entero de 1 a 3, compuestos de dialquilestaño con 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo o compuestos de bis-(trialquilestaño), por ejemplo acetato de trimetilestaño, benzoato de trietilestaño, acetato de tributilestaño, acetato de trifetilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, adipinato de dibutilestaño, dibutildimetoxiestaño, glicolato de dimetilestaño, dibutildietoxiestaño, hidróxido de trietilestaño, hexaetilestannoxano, hexabutilestannoxano, óxido de dibutilestaño, óxido de dioctilestaño, triisooctilato de butilestaño, triisooctilato de octilestaño, ácido butilestannoico y ácido octilestannoico en cantidades del 0,001 % al 20 % en peso (véanse los documentos EP 879, EP 880, EP 39 452, DE-OS 34 45 555, JP 79/63023), compuestos de estaño poliméricos de fórmula $[-\text{RR}^{11}\text{Sn-O-}]_n$, en la que R y R^{11} independientemente entre sí tienen el significado mencionado anteriormente para R^{12} , por ejemplo poli[oxi(dibutilestannileno)], poli[oxi(dioctilestannileno)], poli[oxi(butilfenilestannileno)] y poli[oxi(difenilestannileno)] (DE-OS 3445 552), hidroxiestannoxanos poliméricos de fórmula $[-\text{RSn}(\text{OH})\text{-O-}]_n$, por ejemplo poli(etilhidroxiestannoxano), poli(butilhidroxiestannoxano), poli(octilhidroxiestannoxano), poli(undecilhidroxiestannoxano) y poli(dodecilhidroxiestannoxanos) en cantidades del 0,001 % al 20 % en peso, preferentemente del 0,005 % al 5 % en peso, con respecto a carbonato de dialquilo (documento DE-OS 40 06 520). Otros compuestos de estaño que pueden usarse de acuerdo con la invención son óxidos de Sn(II) de fórmula general



en la que X e Y independientemente entre sí deben significar OH, SCN, OR^{13} , OCOR^{13} o halógeno y R alquilo, arilo, teniendo R^{13} el significado mencionado anteriormente para R^{12} (documento EP 0 338 760).

Como otros catalizadores que pueden usarse de acuerdo con la invención se tienen en cuenta compuestos de plomo, eventualmente junto con triorganofosfanos, un compuesto quelato o un haluro de metal alcalino, por ejemplo $\text{Pb}(\text{OH})_2\text{-2PbCO}_3$, $\text{Pb}(\text{OCO-CH}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{OCO-CH}_3)_2 \cdot 2\text{LiCl}$, $\text{Pb}(\text{OCO-CH}_3)_2 \cdot 2\text{PPh}_3$ en cantidades de 0,001 mol a 1 mol, preferentemente de 0,005 mol a 0,25 mol por mol de carbonato de dialquilo (documentos JP 57/176932, JP 01/093580), así como otros compuestos de plomo(II) y plomo(IV), tales como PbO , PbO_2 , tetróxido de plomo, plumbito y plumbato (documento JP 01/093560), acetato de hierro(III) (documento JP 61/1 72 852), además sales de cobre y/o complejos metálicos, por ejemplo de álcali, zinc, titanio y hierro (documento JP 89/005588).

Además pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención sistemas de catalizadores heterogéneos. Éstos son por ejemplo óxidos mixtos de silicio y titanio que pueden obtenerse mediante hidrólisis conjunta de silicio y haluros de titanio (documento JP 54/125617) o dióxidos de titanio con alta superficie BET > 20 m^2/g (documento DE-OS 40 36 594)).

Los catalizadores preferentes para el procedimiento de acuerdo con la invención son los compuestos metálicos mencionados anteriormente AlX_3 , TiX_3 , UX_4 , TiX_4 , VOX_3 , VX_5 , ZnX_2 , FeX_3 , PbX_2 y SnX_4 . Se prefieren especialmente AlX_3 , TiX_4 , PbX_2 y SnX_4 , de los cuales se mencionan a modo de ejemplo tetracloruro de titanio, tetrametóxido de titanio, tetrafenóxido de titanio, tetraetóxido de titanio, tetraisopropilato de titanio, tetradodecilato de titanio, tetraisooctilato de estaño y triisopropilato de aluminio. Se prefieren muy especialmente compuestos metálicos TiX_4 . Se prefieren en particular tetrametóxido de titanio, tetrafenóxido de titanio y tetraetóxido de titanio.

El catalizador se incorpora preferentemente junto con el flujo que contiene el(los) compuesto(s) de hidroxilo aromático(s) en forma disuelta o suspendida en la primera columna de reacción. Como alternativa puede dosificarse el catalizador también por separado, por ejemplo, en un alcohol que corresponde al alcohol de reacción o un disolvente inerte adecuado. En el caso del uso de catalizadores heterogéneos pueden usarse éstos en mezcla con los cuerpos llenadores mencionados, en forma adecuada en lugar de cuerpos llenadores o como apilamiento sobre platos de columna posiblemente incorporados.

La energía necesaria para la reacción en la primera columna de reacción puede generarse por un lado por medio de dispositivos que se encuentran en el interior o en el exterior, tales como por ejemplo intercambiadores de calor, evaporadores y/o platos de columnas que pueden calentarse, y/o por otro lado puede introducirse tanto con el flujo líquido que contiene el(los) compuesto(s) de hidroxilo aromático(s) como con el flujo dosificado en forma de gas que contiene carbonato de dialquilo. En particular en el área de la(s) zona(s) de reacción puede realizarse una adición de

calor de esta manera. Preferentemente se alimenta este calor en el área de la(s) zona(s) de reacción total o parcialmente por medio de evaporadores o platos de columna que pueden calentarse. Es especialmente ventajoso introducir la energía necesaria para la reacción en la primera columna de reacción al menos parcialmente tanto con el flujo líquido que contiene el(los) compuesto(s) de hidroxilo aromático(s) como con el flujo dosificado en forma de gas, que contiene carbonato de dialquilo en la primera columna de reacción y adicionalmente mediante intercambiadores de calor que se encuentran en el interior y/o en el exterior.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se alimenta el producto de fondo de la primera columna de reacción a una segunda columna de reacción.

La segunda columna de reacción contiene al menos una parte de concentración en la parte superior de la columna y al menos una zona de reacción por debajo de la parte de concentración. La parte de concentración presenta preferentemente de 1 a 50, de manera especialmente preferente de 1 a 25 etapas teóricas.

En la segunda columna de reacción se alimenta el producto de fondo de la primera columna de reacción, que contiene carbonato de alquilarilo y carbonato de diarilo ya formado, como líquido o como mezcla de vapor-líquido preferentemente a la zona de reacción, de manera especialmente preferente a la parte superior de la zona de reacción, de manera muy especialmente preferente en el tercio superior de la zona de reacción. A este respecto se hace funcionar la segunda columna de reacción preferentemente de modo que se hace reaccionar el carbonato de alquilarilo parcial o completamente, por ejemplo mediante transesterificación o desproporcionamiento posterior, preferentemente mediante desproporcionamiento, para dar el carbonato de diarilo. Adicionalmente al producto de fondo de la primera columna de reacción pueden dosificarse uno o varios flujos que contienen carbonato de alquilarilo como líquido o como mezcla de vapor-líquido en el área de la zona de reacción. Tales flujos adicionales que contienen carbonato de alquilarilo pueden proceder, por ejemplo, del procesamiento posterior y pueden realimentarse así en el procedimiento.

En la cabeza de la segunda columna de reacción se separan el compuesto de hidroxilo aromático que no ha reaccionado, carbonato de dialquilo, alcohol de reacción, compuestos secundarios de punto de ebullición medio (tales como por ejemplo alquilariléteres) y en medida reducida compuestos secundarios volátiles. En el contexto de la invención ha de entenderse por compuestos secundarios de punto de ebullición medio aquéllos con un punto de ebullición por debajo del del compuesto de hidroxilo aromático y por encima del del carbonato de dialquilo. Tales compuestos secundarios de punto de ebullición medio son por ejemplo alquilariléteres, tales como por ejemplo anisol o fenetol. Los compuestos secundarios de punto de ebullición medio separados en la segunda columna de reacción pueden producirse en la primera y/o segunda columna de reacción durante la reacción o se han incluido ya mediante los productos de partida en el procedimiento.

La parte de concentración de la segunda columna de reacción sirve para la separación de los componentes de punto de ebullición superior, tales como por ejemplo carbonato de alquilarilo, evaporados conjuntamente en la zona de reacción.

La segunda columna de reacción se hace funcionar en formas de realización preferentes en condiciones de reflujo. Por condiciones de reflujo ha de entenderse un modo de funcionamiento en el que se condensa parcial o completamente el flujo de vapor en el extremo superior de la parte de concentración y el condensado que se produce a este respecto se alimenta parcial o completamente de nuevo como reflujo en el extremo superior de la parte de concentración. La proporción de reflujo asciende a este respecto a preferentemente de 0,1 a 20, de manera especialmente preferente de 0,1 a 10 y de manera muy especialmente preferente de 0,1 a 3, correspondiendo la proporción de reflujo en el contexto de la invención a la proporción en peso del condensado realimentado en la columna con respecto al vapor extraído en la cabeza de la columna sin condensado realimentado.

La segunda columna de reacción puede presentar por debajo de una zona de reacción al menos una parte de desviación. En formas de realización preferentes puede actuar la zona de reacción de la segunda columna de reacción sin embargo al mismo tiempo como parte de desviación. A este respecto se separa el carbonato de dialquilo liberado en el desproporcionamiento, el alcohol de reacción liberado mediante transesterificación y el compuesto de hidroxilo aromático que no ha reaccionado y al mismo tiempo se concentra carbonato de diarilo y el carbonato de alquilarilo que se elimina por reacción esencialmente mediante desproporcionamiento.

La segunda columna de reacción puede estar dotada además preferentemente de uno o varios evaporadores de fondo.

En principio puede dotarse la parte de concentración de la segunda columna de reacción igualmente de uno o varios condensadores intermedios. Mediante esto se subdivide la parte de concentración en una parte de concentración inferior y una superior (dos secciones), de las cuales la parte de concentración inferior se encuentra por debajo del condensador intermedio y la parte de concentración superior se encuentra por encima del condensador intermedio. En una forma de realización preferente, la segunda columna de reacción no presenta ningún condensador intermedio.

La segunda columna de reacción está dotada de uno o varios condensadores. Preferentemente se trata a este respecto de uno o varios condensadores en la cabeza de la segunda columna de reacción (condensador(es) de

cabeza). De manera especialmente preferente se trata de una cascada de condensadores de cabeza.

En el transcurso de la condensación en el o los condensadores en la cabeza de la segunda columna de reacción se empobrecen los vapores de componentes de punto de ebullición superior, tales como por ejemplo el compuesto de hidroxilo aromático. Para poder usar de manera especialmente eficaz el calor de condensación que se produce en el sentido de un integración de calor se realiza la condensación, por tanto, preferentemente en varias etapas, de manera especialmente preferente al menos en dos etapas, en formas de realización preferentes en dos o tres etapas.

En la forma de realización especialmente preferente de la condensación en dos o tres etapas se usa el calor de condensación de la primera o de la primera y segunda etapa de condensación directa o indirectamente para el calentamiento de un flujo de sustancia o de una columna dentro del procedimiento, mientras que se evacúa el calor de condensación que se produce de la segunda o tercera etapa de condensación mediante agua fría o refrigeración con aire.

La condensación en la cabeza de la segunda columna de reacción puede realizarse en otras formas de realización preferentes además de modo que una parte de los vapores extraídos en la cabeza de la segunda columna de reacción no se condense para poder descargar selectivamente compuestos secundarios de punto de ebullición medio.

Por debajo de la zona de reacción y de una parte de desviación eventualmente existente se obtiene una mezcla que contiene carbonato de alquilarilo, compuesto de hidroxilo aromático en exceso o que no ha reaccionado, carbonato de diarilo, catalizador(es) de transesterificación, carbonato de dialquilo, alcohol de reacción y compuestos secundarios de punto de ebullición medio o de alto punto de ebullición producidos en la reacción o contenidos ya en los productos de partida. En el contexto de la invención ha de entenderse por compuestos secundarios de alto peso molecular aquéllos con un punto de ebullición por encima del del compuesto de hidroxilo aromático.

En todas las secciones de la segunda columna de reacción, es decir tanto en la parte de concentración y eventualmente la parte de desviación como en la zona de reacción pueden usarse cuerpos llenadores o empaquetaduras ordenadas. Los cuerpos llenadores o empaquetaduras ordenadas que van a usarse son aquéllos habituales para destilaciones, tal como se describen por ejemplo en Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, volumen 2, páginas 528 y siguientes. Como ejemplos de cuerpos llenadores se mencionan anillos Raschig o Pall y Novalox, sillines Berl, Intalex o Torus, interempaquetaduras y como ejemplos de empaquetaduras ordenadas se mencionan empaquetaduras de chapa y tejido (tales como por ejemplo empaquetaduras BX, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak y empaquetadura CY) de distintos materiales, tales como vidrio, cerámica, porcelana, acero inoxidable, plástico. Se prefieren cuerpos llenadores y empaquetaduras ordenadas que presenten una gran superficie, una buena humectación así como tiempo de permanencia suficiente de la fase líquida. Estos son por ejemplo anillos Pall y Novalox, sillines Berl, empaquetaduras BX, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak y empaquetaduras CY.

Como alternativa son adecuados también platos de columna, tales como por ejemplo platos tamizadores, de campana, de válvula, de túnel. En la o las zonas de reacción de la segunda columna de reacción se prefieren especialmente apilamientos de cuerpos llenadores o empaquetaduras estructuradas. El número de platos teórico de la zona de reacción asciende preferentemente a de 3 a 50, de manera especialmente preferente de 10 a 50 y de manera muy especialmente preferente de 10 a 40.

El diseño más exacto de la(s) zona(s) de reacción, de la parte de desviación que va a usarse eventualmente y de la o las partes de concentración puede realizarse por el experto.

La temperatura de la(s) zona(s) de reacción se encuentra preferentemente en el intervalo de 100 °C a 300 °C, de manera especialmente preferente de 120 °C a 250 °C, de manera muy especialmente preferente de 180 °C a 250 °C.

En formas de realización especialmente preferentes se ajusta en la zona de reacción una temperatura de reacción óptima por un lado mediante la elección de las condiciones de funcionamiento y por otro lado mediante adición de calor adicional en la zona de uno o varios platos de reacción. El suministro de calor en los platos de reacción puede realizarse a este respecto o bien mediante intercambiadores de calor o a través de platos de reacción con posibilidad para la entrada de calor. Es ventajoso realizar la transesterificación de acuerdo con la invención no sólo a presión normal, sino también a presión elevada o reducida, preferentemente a presión reducida. La presión de la segunda columna de reacción se encuentra, por tanto, preferentemente en el intervalo de 5 kPa a 2000 kPa (absolutos), de manera especialmente preferente de 10 kPa a 1000 kPa (absolutos), de manera muy especialmente preferente de 10 kPa a 200 kPa (absolutos).

Para las etapas de reacción que se producen en la segunda columna de reacción pueden usarse los catalizadores de transesterificación mencionados ya anteriormente para la transesterificación en la primera columna de reacción. En una forma de realización preferente se usan en la primera y segunda columna de reacción catalizadores idénticos.

El catalizador se introduce preferentemente junto con el producto de fondo de la primera columna de reacción en forma disuelta o suspendida en la segunda columna de reacción. Como alternativa puede dosificarse el catalizador también por separado, por ejemplo, en un alcohol que corresponde al alcohol de reacción o un disolvente inerte adecuado. En el caso del uso de catalizadores heterogéneos pueden usarse éstos en mezcla con los cuerpos llenadores mencionados, en forma adecuada en lugar de cuerpos llenadores o como apilamiento sobre platos de columna eventualmente incorporados.

La energía necesaria para la reacción en la segunda columna de reacción puede generarse por un lado por medio de dispositivos que se encuentran en el interior o en el exterior, tales como por ejemplo intercambiadores de calor, evaporadores y/o platos de columnas que pueden calentarse, y/o por otro lado puede introducirse tanto con el flujo líquido que contiene el(los) compuesto(s) de hidroxilo aromático(s). Preferentemente se suministra este calor en el área de la(s) zona(s) de reacción total o parcialmente por medio de evaporadores.

A la segunda columna de reacción pueden seguirle una o varias columnas de reacción adicionales. Para tales columnas de reacción adicionales se aplican las condiciones e intervalos de parámetros mencionados anteriormente para la segunda columna de reacción, sin embargo no debiendo ser idénticos las condiciones y los parámetros de las columnas de reacción adicionales a aquéllos en la segunda columna de reacción, sino que se diferencian preferentemente dentro del contexto mencionado anteriormente de las condiciones e intervalos de parámetros de aquéllos en la segunda columna de reacción. Preferentemente se hace funcionar una columna de reacción adicional a la segunda columna de reacción por ejemplo a presión más baja que la segunda columna de reacción; también la proporción de reflujo y la temperatura de fondo pueden estar modificadas con respecto a aquéllas en la segunda columna de reacción. En una forma de realización preferente en el procedimiento de acuerdo con la invención a la primera columna de reacción le sigue únicamente una columna de reacción adicional, es decir la segunda columna de reacción mencionada anteriormente. A las columnas de reacción pueden seguirle, sin embargo, otras columnas para la purificación y separación de los componentes de los flujos extraídos. Tales columnas para la purificación y separación de los componentes no han de entenderse en el contexto de la invención como columnas de reacción en el sentido de la invención.

El calor de condensación obtenido mediante condensación en el o los condensadores, preferentemente condensador(es) de cabeza de la segunda columna de reacción o la(s) columna(s) de reacción adicionales, preferentemente de la segunda columna de reacción, se realimenta de acuerdo con la invención directa o indirectamente, total o parcialmente de nuevo al procedimiento. Por realimentación directa del calor de condensación al procedimiento ha de entenderse en el contexto de la invención que este calor de condensación se realimenta sin medio de calefacción interpuesto en el procedimiento, por ejemplo para el calentamiento o bien de uno o varios flujos o para el calentamiento de una o varias secciones de columna dentro del procedimiento. Esto puede realizarse, por ejemplo, en un intercambiador de calor. Preferentemente está combinado a este respecto o bien un intercambiador de calor de este tipo con el o los condensadores. Por realimentación indirecta del calor de condensación en el procedimiento ha de entenderse en el contexto de la invención que con el calor de condensación obtenido se genera en primer lugar un medio de calefacción que sirve para la realimentación del calor de condensación en el procedimiento. Con este medio de calefacción pueden calentarse, por ejemplo, uno o varios flujos o una o varias secciones de columna dentro del procedimiento. Como medio de calefacción se tienen en cuenta gases, vapores o líquidos, preferentemente medios portadores de calor técnicos líquidos o en forma de vapor, tales como por ejemplo agua, portadores de calor a base de aceite mineral o portadores de calor sintéticos (por ejemplo Diphyl™, Marlotherm®). Los medios de calefacción especialmente preferentes son agua o vapor de agua.

Para el caso de que la primera columna de reacción esté dotada de uno o varios condensadores intermedios, se alimenta el calor de condensación obtenido mediante condensación en el o los condensadores intermedios de acuerdo con la invención igualmente directa o indirectamente, total o parcialmente de nuevo al procedimiento. Por realimentación directa del calor de condensación al procedimiento ha de entenderse en el contexto de la invención que este calor de condensación se realimenta sin medio de calefacción interpuesto en el procedimiento, por ejemplo para el calentamiento o bien de uno o varios flujos o para el calentamiento de una o varias secciones de columna dentro del procedimiento. Esto puede realizarse, por ejemplo, en un intercambiador de calor. Preferentemente está combinado a este respecto o bien un intercambiador de calor de este tipo con el condensador intermedio. Por realimentación indirecta del calor de condensación en el procedimiento ha de entenderse en el contexto de la invención que con el calor de condensación obtenido se genera en primer lugar un medio de calefacción que sirve para la realimentación del calor de condensación al procedimiento. Con este medio de calefacción pueden calentarse, por ejemplo, uno o varios flujos o una o varias secciones de columna dentro del procedimiento. Como medio de calefacción se tienen en cuenta gases, vapores o líquidos, preferentemente medios portadores de calor técnicos líquidos o en forma de vapor, tales como por ejemplo agua, portadores de calor a base de aceite mineral o portadores de calor sintéticos (por ejemplo Diphyl™, Marlotherm®). Los medios de calefacción especialmente preferentes son agua o vapor de agua.

De acuerdo con la invención se usa el calor de condensación obtenido mediante condensación en el o los condensadores de la(s) otra(s) columna(s) de reacción, preferentemente de la segunda columna de reacción, directa o indirectamente, total o parcialmente para la separación del carbonato de dialquilo usado en la reacción del alcohol de reacción.

5 De manera especialmente preferente se usa el calor de condensación obtenido mediante condensación en el o los condensadores de la(s) otra(s) columna(s) de reacción, preferentemente de la segunda columna de reacción, y el o los condensadores intermedios eventualmente existentes de la primera columna de reacción directa o indirectamente, total o parcialmente para la separación del carbonato de dialquilo del alcohol alquílico formado durante la reacción.

10 Además preferentemente se usa el calor de condensación obtenido mediante condensación en el o los condensadores de la(s) otra(s) columna(s) de reacción, preferentemente de la segunda columna de reacción, y/o el o los condensadores intermedios eventualmente existentes de la primera columna de reacción directa o indirectamente, parcialmente para la separación del carbonato de dialquilo del alcohol alquílico formado durante la reacción y parcialmente para la evaporación del carbonato de dialquilo introducido en la primera columna de reacción.

De manera especialmente preferente se usa el calor de condensación obtenido mediante condensación en el o los condensadores intermedios eventualmente existentes de la primera columna de reacción directa o indirectamente, total o parcialmente para la evaporación del carbonato de dialquilo introducido en la primera columna de reacción.

15 En formas de realización preferentes del procedimiento de acuerdo con la invención se usa el calor de condensación obtenido mediante condensación en el o los condensadores intermedios de la primera columna de reacción directa o indirectamente, total o parcialmente para la evaporación del carbonato de dialquilo introducido en la primera columna de reacción y se usa el calor de condensación obtenido mediante condensación en el o los condensadores de la(s) otra(s) columna(s) de reacción directa o indirectamente, total o parcialmente para la separación del carbonato de dialquilo del alcohol alquílico formado durante la reacción.

20 En el procedimiento de acuerdo con la invención, durante la transesterificación y/o desproporcionamiento en la primera columna de transesterificación y/o la o las otras columnas de reacción se producen flujos del alcohol alquílico formado durante la reacción (alcohol de reacción) así como del carbonato de dialquilo que no ha reaccionado o formado durante la reacción y se extraen en mezcla preferentemente en uno o varios flujos. Este carbonato de dialquilo que no ha reaccionado en las columnas de reacción o formado durante la reacción se separa de acuerdo con la invención total o parcialmente en al menos otra etapa de procedimiento que contiene al menos una columna de destilación del alcohol alquílico (alcohol de reacción) formado durante la reacción. Preferentemente se extrae al menos un flujo que contiene carbonato de dialquilo que no ha reaccionado o formado durante la reacción y alcohol alquílico formado durante la reacción en la cabeza de la primera columna de reacción y se alimenta para la separación al menos a otra etapa de procedimiento que contiene al menos una columna de destilación.

25 Preferentemente, la mezcla de vapor extraída en la cabeza de la primera columna de reacción que contiene carbonato de dialquilo y alcohol alquílico formado durante la reacción se alimenta tras la condensación en la cabeza de la primera columna de reacción total o parcialmente al menos a otra etapa de procedimiento que contiene al menos una columna de destilación para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico.

30 La separación del carbonato de dialquilo y del alcohol de reacción se realiza preferentemente de manera destilativa en una o varias columnas de destilación o en una combinación de destilación y separación por membrana, denominado a continuación procedimiento híbrido.

35 Si el alcohol de reacción y el carbonato de dialquilo forman un azeótropo (por ejemplo metanol y carbonato de dimetilo), entonces se usa preferentemente un procedimiento al menos de dos etapas tal como por ejemplo un procedimiento de dos presiones, una destilación extractiva, una destilación heteroazeotrópica con un agente de arrastre de bajo punto de ebullición o un procedimiento híbrido. De manera especialmente preferente se usa el procedimiento de dos presiones o un procedimiento híbrido. De manera muy especialmente preferente se usa el procedimiento de dos presiones. Tales procedimientos se conocen básicamente por el experto (véase por ejemplo Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, volumen 7, 2007, capítulo 6.4. y 6.5.; Chemie Ingenieur Technik (67) 11 / 95).

40 Si el alcohol de reacción y el carbonato de dialquilo no forman ningún azeótropo (por ejemplo etanol y carbonato de dietilo), entonces se realiza la separación preferentemente en una columna de destilación individual.

45 Si el alcohol de reacción y el carbonato de dialquilo forman un azeótropo, entonces el destilado de una primera columna de destilación de la etapa de procedimiento para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico (alcohol de reacción) presenta preferentemente una composición casi azeotrópica. En este caso se alimenta éste preferentemente en un procedimiento de dos presiones al menos de otra columna de destilación que funciona a una presión de funcionamiento que se encuentra por debajo de la de la primera columna de destilación. Mediante la presión de funcionamiento distinta se desplaza la posición del azeótropo hacia proporciones más bajas de alcohol de reacción. Se obtiene como producto de fondo de esta segunda u otras columnas de destilación el alcohol de reacción en una pureza del 90 % al 100 % en peso, con respecto al peso total del producto de fondo aislado y como destilado una mezcla casi azeotrópica. Las segunda u otras columnas de destilación que funcionan a una presión de funcionamiento más baja se hacen funcionar en formas de realización muy especialmente preferentes

preferentemente con el calor de condensación del o de los condensadores de cabeza de la primera columna de destilación.

5 En el procedimiento de dos presiones se hace uso de la dependencia de la presión de la composición azeotrópica de una mezcla de dos sustancias. En una mezcla de alcohol de reacción (alcohol alquílico) y carbonato de dialquilo, tal como por ejemplo metanol y carbonato de dimetilo, se desplaza la composición azeotrópica con presión creciente hasta contenidos de alcohol de reacción más altos. Si se alimenta una mezcla de estos dos componentes a una columna (columna de carbonato de dialquilo), encontrándose el contenido en alcohol de reacción por debajo de la composición azeotrópica que corresponde a esta columna para la presión de funcionamiento, entonces se obtiene como destilado una mezcla con composición casi azeotrópica y como producto de fondo carbonato de dialquilo casi puro. La mezcla azeotrópica así obtenida se alimenta a otra columna de destilación (columna de alcohol alquílico). Ésta funciona a una presión de funcionamiento más baja en comparación con la columna de carbonato de dialquilo. Debido a ello se desplaza la posición del azeótropo hacia contenidos en alcohol de reacción más bajos. Mediante esto es posible separar la mezcla azeotrópica obtenida en la columna de carbonato de dialquilo en un destilado con composición casi azeotrópica y alcohol de reacción casi puro. El destilado de la columna de alcohol alquílico se alimenta de nuevo a la columna de carbonato de dialquilo en posición adecuada.

10 La presión de funcionamiento de la columna de alcohol alquílico se selecciona preferentemente de modo que ésta pueda funcionar con el calor de escape de la columna de carbonato de dialquilo. La presión de funcionamiento se encuentra a este respecto entre 10 kPa y 100 kPa, preferentemente entre 30 kPa y 100 kPa. La presión de funcionamiento de la columna de carbonato de dialquilo se encuentra en el intervalo de 100 kPa a 5000 kPa, preferentemente entre 200 kPa y 2000 kPa.

Una conducción de la reacción a modo de ejemplo en la separación de carbonato de dialquilo y alcohol de reacción según el procedimiento de dos presiones se muestra en la figura .

25 Otro procedimiento preferente para la separación de azeótropos de alcohol de reacción y carbonato de dialquilo es el procedimiento híbrido. En el procedimiento híbrido se realiza la separación de una mezcla de dos sustancias por medio de una combinación de destilación y procedimiento de membrana. A este respecto se aprovecha el hecho de que los componentes pueden separarse uno de otro al menos parcialmente debido a sus propiedades polares y su peso molecular distinto por medio de membranas. En el caso de una mezcla de alcohol de reacción y carbonato de dialquilo, tal como por ejemplo metanol y carbonato de dimetilo, se obtiene usando membranas adecuadas por medio de pervaporación o permeación de vapor una mezcla rica en alcohol de reacción como permeado y una mezcla empobrecida en alcohol de reacción como material retenido. Si se alimenta una mezcla de estos dos componentes a una columna (columna de carbonato de dialquilo), encontrándose el contenido en alcohol de reacción por debajo de la composición azeotrópica que corresponde a esta columna para la presión de funcionamiento, entonces se obtiene como destilado una mezcla con contenido en alcohol de reacción claramente elevado en comparación con la entrada y como producto de fondo carbonato de dialquilo casi puro.

30 En el caso de un procedimiento híbrido de destilación y permeación de vapor se extrae el destilado de la columna en forma de vapor. La mezcla en forma de vapor así obtenida se alimenta eventualmente tras sobrecalentamiento a una permeación de vapor. Ésta se hace funcionar de modo que en el lado del material retenido se ajusta casi la presión de funcionamiento de la columna y en el lado del permeado una presión más baja. La presión de funcionamiento de la columna se encuentra a este respecto en el intervalo de 100 kPa a 5000 kPa, preferentemente entre 100 kPa y 2000 kPa y de manera especialmente preferente entre 200 kPa y 1000 kPa. La presión en el lado del permeado se encuentra entre 5 kPa y 200 kPa. A este respecto se obtiene en el lado del permeado una fracción rica en alcohol de reacción con un contenido en alcohol de reacción de al menos el 70 % en peso, preferentemente al menos el 90 % en peso, con respecto al peso total de la fracción. El material retenido que contiene una proporción de alcohol de reacción reducida en comparación con el destilado de la columna se condensa eventualmente y se alimenta de nuevo a la columna de destilación.

35 En el caso de un procedimiento híbrido de destilación y pervaporación se extrae el destilado de la columna en forma líquida. La mezcla así obtenida se alimenta eventualmente tras calentamiento a una pervaporación. Ésta se hace funcionar de modo que en el lado del material retenido se ajusta una presión de funcionamiento idéntica o elevada en comparación con la columna y en el lado del permeado una presión más baja. La presión de funcionamiento de la columna se encuentra a este respecto en el intervalo de 100 kPa a 5000 kPa, preferentemente entre 100 kPa y 2000 kPa y de manera especialmente preferente entre 200 kPa y 1000 kPa. La presión en el lado del permeado se encuentra entre 5 kPa y 200 kPa. A este respecto se obtiene en el lado del permeado una fracción en forma de gas rica en alcohol de reacción con un contenido en alcohol de reacción de al menos el 70 % en peso, preferentemente al menos el 90 % en peso, con respecto al peso total de la fracción. El material retenido líquido que obtiene una proporción de alcohol de reacción reducida en comparación con el destilado de la columna se alimenta de nuevo a la columna de destilación. Mediante la evaporación del permeado se requiere calor que no está contenido eventualmente en medida suficiente en el flujo de entrada para la pervaporación. Por tanto puede calentarse una separación de membrana por medio de pervaporación eventualmente con intercambiadores de calor adicionales, estando integrados éstos o colocados eventualmente entre varias etapas de pervaporación conectadas una detrás de otra.

La separación de carbonato de dialquilo y alcohol de reacción se realiza en el caso de un procedimiento híbrido de manera especialmente preferente por medio de una combinación de destilación y permeación de vapor.

Una realización a modo de ejemplo de la separación de carbonato de dialquilo y alcohol de reacción según el procedimiento híbrido por medio de permeación de vapor está representada en la figura 4.

5 Independientemente del procedimiento seleccionado para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol de reacción se seleccionan las condiciones de procedimiento, tales como presión y temperatura, ventajosamente de modo que el calor de condensación obtenido mediante condensación en el o los condensadores de la(s) otra(s) columna(s) de reacción y/o el o los condensadores intermedios eventualmente existentes de la primera columna de reacción puede aprovecharse de manera eficaz.

10 Para ello se ajusta la presión de funcionamiento y con ello también la temperatura de funcionamiento en la o las columnas de destilación de la etapa de procedimiento para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico de modo que la(s) columna(s) de destilación puede(n) hacerse funcionar total o parcialmente con el calor de condensación en el o los condensadores de la(s) otra(s) columna(s) de reacción y/o el o los condensadores intermedios eventualmente existentes de la primera columna de reacción. Para ello se ajusta la presión de funcionamiento en la o las columnas de destilación de la etapa de procedimiento para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico de modo que la temperatura de evaporación en el fondo de la(s) columna(s) de destilación de la etapa de procedimiento para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico se encuentra por debajo de la temperatura de condensación en el o los condensadores de la(s) otra(s) columna(s) de reacción y/o el o los condensadores intermedios eventualmente existentes de la primera columna de reacción.

20 El calor necesario para la separación de alcohol de reacción y carbonato de dialquilo se suministra a una temperatura entre 100 °C y 300 °C, preferentemente entre 100 °C y 230 °C, y de manera especialmente preferente entre 120 °C y 200 °C. Para permitir de manera eficaz una integración de calor con el condensador intermedio de la primera columna de reacción o los condensadores de la segunda columna de reacción, se realiza la condensación en el o los condensadores de la(s) otra(s) columna(s) de reacción y/o el o los condensadores intermedios eventualmente existentes de la primera columna de reacción a una temperatura elevada en de 1 °C a 100 °C, preferentemente de 2 °C a 50 °C y de manera especialmente preferente de 5 °C a 40 °C.

30 El calor de condensación del o de los condensadores de la(s) otra(s) columna(s) de reacción y/o del o de los condensadores intermedios eventualmente existentes de la primera columna de reacción puede usarse a este respecto, por ejemplo, total o parcialmente para el precalentamiento de flujos de entrada a la o las columnas de destilación y/o para el calentamiento de una o varias secciones de columna. En formas de realización preferentes se usa el calor de condensación del o de los condensadores de la(s) otra(s) columna(s) de reacción y/o del o de los condensadores intermedios eventualmente existentes de la primera columna de reacción parcialmente para el precalentamiento del o de los flujos de entrada a la o las columnas de destilación de la etapa de procedimiento para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico y parcialmente para la evaporación del fondo en la o las columnas de destilación. En una forma de realización muy preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, en la que se usa en la cabeza de la segunda columna de reacción una cascada de al menos dos, preferentemente tres condensadores de cabeza, el calor de condensación del primer condensador de esta cascada sirve para la evaporación del producto de fondo de la o de las primeras columnas de destilación de la etapa de procedimiento para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico y el calor de condensación del segundo condensador de la cascada sirve para el precalentamiento del flujo de entrada a la o las primeras columnas de destilación de la etapa de procedimiento para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico.

40 La(s) columna(s) de destilación dispone(n) preferentemente de una parte de concentración con 5 a 40 etapas teóricas para la concentración del alcohol de reacción y una parte de desviación con 5 a 40 etapas teóricas para la concentración del carbonato de dialquilo.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza preferentemente de manera continua.

Mediante el aprovechamiento del calor de condensación del o de los condensadores de la(s) otra(s) columna(s) de reacción y eventualmente del o de los condensadores intermedios de la primera columna de reacción puede realizarse la separación del alcohol de reacción de carbonato de dialquilo en exceso con consumo de energía claramente reducido. La potencia de refrigeración en las etapas de transesterificación puede reducirse a este respecto en igual medida. Una ventaja esencial del procedimiento de acuerdo con la invención en comparación con los procedimientos de acuerdo con el estado de la técnica se encuentra por tanto en la reducción clara del consumo de energía durante la fabricación de carbonatos de diarilo o carbonatos de alquilarilo. Al mismo tiempo puede realizarse el procedimiento con gasto mecánico sencillo, dado que debido al uso de disposiciones de columna no es necesaria ninguna disposición de reactor complicada con varias zonas de reacción separadas y conectadas en serie.

50 El procedimiento de acuerdo con la invención se explica a modo de ejemplo con ayuda de la figura 1. La figura 1 muestra el procedimiento de acuerdo con la invención sin posibles etapas posteriores como etapas de reacción adicionales o purificación adicional en posibles columnas adicionales.

La figura 1 describe una primera etapa de transesterificación por medio de una rectificación reactiva en una primera columna de reacción con condensador intermedio en general, una segunda etapa de reacción para la transesterificación o para el desproporcionamiento de carbonato de alquilarilo en una segunda columna de reacción y una separación de la mezcla que se produce en la primera columna de reacción como producto de cabeza que contiene carbonato de dialquilo y alcohol de reacción en otra etapa de procedimiento que contiene al menos una columna de destilación.

La figura 2 describe una forma de realización especialmente preferente de una primera columna de reacción (columna de rectificación reactiva) con disposición externa de un condensador intermedio y combinación con la evaporación del carbonato de dialquilo para la realimentación del calor de condensación que se produce.

La figura 3 describe una forma de realización preferente de la separación de carbonato de dialquilo y alcohol de reacción según el procedimiento de dos presiones.

La figura 4 describe una forma de realización preferente de la separación de carbonato de dialquilo y alcohol de reacción según el procedimiento híbrido.

Las figuras sirven para la explicación a modo de ejemplo de la invención y no han de interpretarse como limitación.

En las figuras 1 a 4 significan

K1	columna de reacción de carbonato de alquilarilo (columna de reacción de AAC, primera columna de reacción)
K_1C_{1-N}	condensador(es) 1-N de la columna de reacción de AAC
K_1E_{1-N}	evaporador 1 a N de la columna de reacción de AAC
K_1IC_{1-N}	condensador(es) intermedio(s) 1 a N de la columna de reacción de AAC
K_1VT_1	parte de concentración inferior de la columna de reacción de AAC
K_1VT_N	parte de concentración superior de la columna de reacción de AAC
K_1W_1	precalentador/evaporador/sobrecalentador para flujo que contiene carbonato de dialquilo
K_1W_2	precalentador/evaporador para flujo de productos de partida con compuesto de hidroxilo aromático
K_1RZ	zona de reacción de la columna de reacción de AAC
$K_1E_RZ_{1-N}$	evaporador intermedio 1 a N en el área de la zona de reacción de la columna de reacción de AAC
K2	columna de reacción de carbonato de diarilo (columna de reacción de DAC/ segunda columna de reacción)
K_2C_{1-N}	condensador(es) 1 a N de la columna de reacción de DAC
K_2E_{1-N}	evaporadores 1 a N de la columna de reacción de DAC
K_2VT	parte de concentración de la columna de reacción de DAC
K_2AT	parte de desviación y zona de reacción de la columna de reacción de DAC
$K_2E_AT_{1-N}$	evaporador intermedio en la parte de desviación de la 2ª columna de reacción
K5	columna de destilación de carbonato de dialquilo (DAK)
K_5VT	parte de concentración de la DAK
K_5AT	parte de desviación de la DAK
K_5W_1	precalentador/evaporador para flujo que contiene alcohol de reacción y carbonato de dialquilo
K_5C_{1-N}	condensador(es) 1 a N de la DAK
K_5E_{1-N}	evaporador 1 a N de la DAK
$K_5E_AT_{1-N}$	evaporador intermedio en la parte de desviación de la DAK
K6	columna de destilación de alcohol de reacción (RAK)
K_6C_{1-N}	condensador(es) 1 a N de la RAK
K_6E_{1-N}	evaporador 1 a N de la RAK
K_6VT	parte de concentración de la RAK
K_6AT	parte de desviación de la RAK
M	separación de membrana (permeación de vapor o pervaporación)
MRC	condensador para material retenido tras la separación con membrana
MPC	condensador para permeado tras la separación con membrana

Además se mencionan en las figuras 1 a 4 los siguientes flujos de sustancia

1	flujo de entrada de producto de partida que contiene carbonato de dialquilo
2	flujo de entrada de producto de partida que contiene compuesto de hidroxilo aromático
3	destilado de la segunda columna de reacción
4	destilado de la primera columna de reacción
5	flujo que contiene carbonato de dialquilo y alcohol de reacción
6	producto de fondo de la primera columna de reacción
7	purga de calentador intermedio
8	producto de fondo de la segunda columna de reacción
9	flujo que contiene carbonato de alquilarilo y compuesto de hidroxilo aromático
10	descarga de alcohol de reacción

- 11 flujo que contiene carbonato de dialquilo de la columna de destilación de carbonato de dialquilo (K5)
- 12 destilado de la columna de destilación de alcohol de reacción
- 13 destilado de la columna de destilación de carbonato de dialquilo
- 14 flujo que contiene carbonato de dialquilo y alcohol de reacción
- 5 15 flujo que contiene carbonato de dialquilo para la primera columna de reacción
- 16 flujo que contiene compuesto de hidroxilo aromático para la primera columna de reacción
- 17 flujo que contiene carbonato de dialquilo tras la evaporación
- 18 flujo con compuesto de hidroxilo aromático tras el calentamiento
- 19 flujo de vapor en la cabeza de la primera columna de reacción
- 10 20 descarga líquida de la parte de desviación de la primera columna de reacción
- 21 mezcla de vapor-líquido del evaporador de fondo de la primera columna de reacción
- 22 mezcla de vapor de la parte de concentración inferior de la primera columna de reacción
- 23 condensado del o de los condensadores intermedios de la primera columna de reacción
- 24 descarga de la mezcla de líquidos de la parte de concentración superior de la primera columna de reacción
- 15 25 reflujo de la primera columna de reacción
- 26 mezcla de vapor residual de la condensación de la primera columna de reacción
- 27 flujo de vapor en la cabeza de la segunda columna de reacción
- 28 descarga de la mezcla de líquido de la zona de reacción o eventualmente parte de desviación de la segunda columna de reacción
- 20 29 mezcla de vapor-líquido del evaporador de fondo de la segunda columna de reacción
- 30 reflujo de la segunda columna de reacción
- 31 flujo de vapor en la cabeza de la columna de destilación (K5)
- 32 reflujo de la columna de destilación (K5)
- 33 mezcla de entrada a la columna de destilación (K5)
- 25 34 destilado de la columna de destilación para la separación con membrana (M)
- 35 material retenido de la separación con membrana (M) para el condensador (MRC)
- 36 material retenido líquido para la columna de destilación (K5)
- 37 permeado de la separación con membrana (M) para el condensador (MPC)

30 La figura 1 muestra entre otras cosas una primera columna de reacción K1, en la que los dos flujos de producto de partida, es decir un flujo que contiene compuesto de hidroxilo aromático 16 y un flujo que contiene el carbonato de dialquilo 15 se conducen uno contra otro en el área de una zona de reacción RZ en el sentido de una transesterificación de contracorriente y se hacen reaccionar para dar carbonatos de alquilarilo y proporciones bajas de carbonatos de diarilo.

35 El flujo que contiene el carbonato de dialquilo 15 puede contener (en particular en procedimientos realizados de manera continua) además del carbonato de dialquilo también partes del compuesto de hidroxilo aromático, el compuesto de hidroxilo alifático que se produce en la reacción R^1-OH y/o R^2-OH (alcohol de reacción), cantidades muy bajas del carbonato de alquilarilo y/o carbonato de diarilo que se producen en la transesterificación y componentes secundarios indeseados que se producen en la reacción. El flujo que contiene el carbonato de dialquilo 15 puede presentar por ejemplo del 0 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,05 % al 3 % en peso y de

40 manera especialmente preferente del 0,05 % al 2 % en peso del alcohol de reacción, del 0 % al 40 % en peso, preferentemente del 0 % al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 % al 5 % en peso del compuesto de hidroxilo aromático, del 0 % al 5 % en peso de carbonato de alquilarilo, del 0 % al 5 % en peso de carbonato de diarilo y del 0 % al 5 % en peso de otros compuestos secundarios que se producen en la reacción (tales como por ejemplo alquilariléter) o impurezas contenidas ya en los productos de partida, respectivamente con

45 respecto al peso total del flujo que contiene carbonato de dialquilo. Preferentemente, el flujo que contiene el carbonato de dialquilo 15 contiene del 50 % al 100 % en peso de carbonato de dialquilo, con respecto al peso total del flujo de carbonato de dialquilo, añadiéndose las proporciones de los componentes individuales mencionados anteriormente hasta el 100 % en peso. El flujo que contiene el compuesto de hidroxilo aromático 16 puede contener

50 (en particular en procedimientos conducidos de manera continua) además del compuesto de hidroxilo aromático también partes del carbonato de dialquilo, el carbonato de alquilarilo y/o carbonato de diarilo que se producen en la transesterificación, en cantidades muy bajas el alcohol de reacción y productos secundarios indeseados que se producen en la reacción. Por ejemplo puede ascender el contenido del carbonato de dialquilo a del 0 % al 50 % en peso, el contenido del alcohol de reacción a del 0 % al 10 % en peso, preferentemente del 0 % al 5 % en peso, el contenido del carbonato de alquilarilo y del carbonato de diarilo respectivamente a del 0 % al 10 % en peso,

55 preferentemente del 0 % al 5 % en peso y el contenido de los productos secundarios indeseados del 0 % al 5 % en peso, preferentemente del 0 % al 1 % en peso, respectivamente con respecto al peso total del flujo que contiene el compuesto de hidroxilo aromático. Con el flujo que contiene el compuesto de hidroxilo aromático 16 puede alimentarse además el catalizador en la columna de reacción. En este caso asciende el contenido en catalizador preferentemente a del 0 % al 5 % en peso, con respecto al peso total del flujo que contiene el compuesto de hidroxilo aromático. Preferentemente, el flujo que contiene el compuesto de hidroxilo aromático 16 contiene del 50 %

60 al 100 % en peso de compuesto de hidroxilo aromático, con respecto al peso total del flujo que contiene el compuesto de hidroxilo aromático, añadiéndose las proporciones de los componentes individuales mencionados anteriormente hasta el 100 % en peso.

El flujo que contiene el carbonato de dialquilo 15 se evapora antes de la introducción en la columna K1 parcial o completamente y se sobrecalienta eventualmente. El flujo que contiene el compuesto de hidroxilo aromático 16 se calienta antes de la introducción en la columna K1 y a este respecto eventualmente se evapora parcialmente. Los flujos de producto de partida 17 y 18, respectivamente tras la evaporación y eventualmente sobrecalentamiento o tras el calentamiento, se conducen en contracorriente uno con respecto a otro en la zona de reacción RZ, es decir el flujo que contiene el compuesto de hidroxilo aromático 18 se alimenta en el extremo superior de la zona de reacción RZ en forma calentada, predominantemente líquida y el flujo que contiene el carbonato de dialquilo 17 se alimenta en el extremo inferior de la zona de reacción predominantemente en forma de gas o eventualmente de manera ligeramente calentada. El compuesto de hidroxilo alifático R^1-OH y/o R^2-OH que se produce en la reacción se destila (19) en forma de vapor junto con el carbonato de dialquilo que aún no ha reaccionado en la cabeza de la columna y se extrae (6) el carbonato de alquilarilo poco volátil junto con cantidades que aún no han reaccionado del compuesto de hidroxilo aromático, carbonato de diarilo y eventualmente otros compuestos poco volátiles como flujo líquido en el fondo de la columna K1. La energía necesaria para el ajuste del perfil de temperatura deseado puede realizarse entre otras cosas en el fondo de la columna mediante uno o varios evaporadores K_1E_{1-N} . Para ello se evapora parcialmente la mezcla líquida (20) que se descarga de la parte de desviación K_1AT , o en caso de que no exista la parte de desviación de la zona de reacción K_1RZ . Dependiendo de la realización del evaporador se obtiene en la salida del evaporador únicamente vapor o una mezcla de vapor-líquido (flujo 21). El vapor contenido en el flujo 21 se alimenta desde abajo a la parte de desviación (K_1AT), o en caso de que no este presente ninguna parte de desviación, se alimenta desde abajo a la zona de reacción K_1RZ . En el área de la zona de reacción puede alimentarse calor mediante evaporadores intermedios adicionales K_1E_{RZ1-N} . En la parte de desviación K_1AT colocada entre la zona de reacción K_1RZ y el evaporador K_1E_{1-N} se realiza una concentración del carbonato de alquilarilo formado y del carbonato de diarilo, iniciándose ya de manera intensificada en esta parte de la columna K1, por el empobrecimiento de carbonato de dialquilo, la reacción de desproporcionamiento de carbonato de alquilarilo para dar carbonato de diarilo.

En una o varias partes de concentración que se encuentran entre el/los condensador/es K_1C_{1-N} y la zona de reacción K_1RZ se realiza la concentración del compuesto de hidroxilo alifático formado en la reacción (alcohol de reacción) y del carbonato de dialquilo en exceso. A este respecto debe ajustarse un contenido en compuesto(s) de hidroxilo aromático(s) en el destilado 4 del 0 % al 40 % en peso, preferentemente del 0 % al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 % al 5 % en peso, con respecto al peso total del destilado 4. La parte de concentración está subdividida en al menos dos secciones, la parte de concentración superior y la inferior, encontrándose entre la parte de concentración superior K_1VT_N y la parte de concentración inferior K_1VT_1 uno o varios condensadores intermedios K_1IC_{1-N} , preferentemente al menos un condensador intermedio K_1IC_1 . Este(estos) condensador(es) intermedio(s) K_1IC_{1-N} o este condensador intermedio K_1IC_1 condensa(n) una parte de los vapores 22 que suben de la parte de concentración inferior K_1VT_1 . La mezcla 22 en forma de vapor que se introduce en el o los condensadores intermedios K_1IC_{1-N} , preferentemente al menos un condensador intermedio K_1IC_1 , contiene preferentemente del 10 % al 80 % en peso de compuesto de hidroxilo aromático. La temperatura de condensación en el o los condensadores intermedios K_1IC_{1-N} es claramente más alta, por tanto, debido a cantidades relativamente altas de compuesto de hidroxilo aromático, en comparación con la temperatura de condensación en el condensador de cabeza K_1C_{1-N} (N: condensador es eventualmente de varias etapas). Dependiendo de la presión de funcionamiento y posición del perfil de concentración puede encontrarse la temperatura de condensación en el o los condensadores intermedios preferentemente en el intervalo de 100 °C a 300 °C, de manera especialmente preferente de 120 °C a 250 °C, de manera muy especialmente preferente de 150 °C a 240 °C y en el condensador de cabeza preferentemente en el intervalo de 0 °C a 250 °C, de manera especialmente preferente de 40 °C a 200 °C. El condensado 23 que se produce en el o los condensadores intermedios K_1IC_{1-N} así como el líquido 24 que se descarga de la parte de concentración superior K_1VT_N que se encuentra por encima de esto se conduce a la parte de concentración K_1VT_1 inferior. La mezcla en forma de vapor tras el o los condensadores intermedios llegan a la parte de concentración superior K_1VT_N . El vapor 19 que proviene de la parte de concentración superior K_1VT_N se condensa en su mayor parte en el o los condensadores K_1C_{1-N} , alimentándose (25) el condensado parcialmente de nuevo como reflujo a la parte de concentración superior K_1VT_N y extrayéndose parcialmente como flujo de destilado 4. El flujo de destilado 4 contiene esencialmente el carbonato de dialquilo usado en exceso y el correspondiente alcohol alquílico R^1-OH y/o R^2-OH que se produce en la reacción (alcohol de reacción) y eventualmente cantidades bajas del compuesto de hidroxilo aromático. La mezcla de vapor residual del o de los condensadores K_1C_{1-N} se extrae como flujo de vapor 26.

El calor de condensación que se libera en el o los condensadores intermedios K_1IC_{1-N} , preferentemente al menos el condensador intermedio K_1IC_1 , puede realimentarse, tal como se ha descrito anteriormente para el procedimiento de acuerdo con la invención, directa o indirectamente de nuevo al procedimiento (no mostrado en la figura).

En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se usa el calor de condensación que se produce en el o los condensadores intermedios K_1IC_{1-N} , preferentemente al menos el condensador intermedio K_1IC_1 , para el calentamiento de un medio portador de calor. Este se usa a su vez para la evaporación y sobrecalentamiento del flujo que contiene carbonato de dialquilo 15 uso en la transesterificación a contracorriente en la columna de reacción K1. En esta forma de realización preferente se trata de un aprovechamiento indirecto del calor de condensación.

Otra forma de realización preferente de la transesterificación en la primera columna de reacción en presencia al

menos de un condensador intermedio se muestra en la figura 2. Según esto se realizan el o los condensadores intermedios fuera de la primera columna de reacción. El calentamiento, la evaporación y eventualmente el sobrecalentamiento del flujo que contiene carbonato de dialquilo 15 se realiza igualmente en el condensador intermedio. A este respecto se conduce la mezcla en forma de vapor 22 de la parte de concentración inferior K_1VT_1 al o a los condensadores intermedios K_1IC_{1-N} , preferentemente a al menos un condensador intermedio K_1IC_1 , donde ésta se condensa parcialmente. El condensando 23 que se produce a este respecto se alimenta de nuevo a la parte de concentración inferior K_1VT_1 y los vapores no condensados en la parte de concentración superior K_1VT_N . Por lo demás, el procedimiento mostrado en la figura 2 corresponde al representado en la figura 1. Por tanto, las explicaciones anteriores para la figura 1 se aplican de manera análoga.

De acuerdo con la figura 1 se alimenta el producto de fondo 6 de la primera columna de reacción K1 a una segunda columna de reacción K2. Éste puede presentar del 0 % al 60 % en peso de carbonato de diarilo, del 5 % al 80 % en peso de carbonato de alquilarilo, del 5 % al 95 % en peso del compuesto de hidroxilo aromático, del 1 % al 80 % en peso de carbonato de dialquilo, del 0 % al 5 % en peso de catalizador y del 0 % al 5 % en peso de otros compuestos secundarios que se producen en la reacción (tal como por ejemplo alquilariléter) o impurezas contenidas ya en los productos de partida, respectivamente con respecto al peso total del flujo de producto de fondo 6. Los datos de porcentaje se refieren al peso total del flujo de producto de fondo 6, añadiéndose las proporciones de los componentes individuales mencionados anteriormente hasta el 100 % en peso.

Adicionalmente al producto de fondo de la primera columna de reacción pueden alimentarse además al menos aún otro flujo que contiene carbonato de alquilarilo 9 de la segunda columna de reacción. Este flujo 9 puede proceder, por ejemplo, de otra etapa de procesamiento para la purificación del carbonato de diarilo, tal como por ejemplo de una columna de destilación.

Éste puede presentar del 0 % al 10 % en peso de carbonato de diarilo, del 10 % al 100 % en peso de carbonato de alquilarilo, del 0 % al 90 % en peso del compuesto de hidroxilo aromático, del 0 % al 20 % en peso de carbonato de dialquilo y del 0 % al 20 % en peso de otros compuestos secundarios que se producen en la reacción (tal como por ejemplo alquilariléter) o impurezas contenidas ya en los productos de partida, respectivamente con respecto al peso total del flujo que contiene carbonato de dialquilo. Los datos de porcentaje se refieren al peso total del flujo 9, añadiéndose las proporciones de los componentes individuales mencionados anteriormente hasta el 100 % en peso.

Los flujos 6 y 9 se alimentan a la zona de reacción K_2AT de la segunda columna de reacción.

El alcohol de reacción R^1-OH y/o R^2-OH que se produce en la transesterificación se descarga (27) junto con carbonato de dialquilo que aún no ha reaccionado o liberado en el desproporcionamiento y compuesto de hidroxilo aromático que no ha reaccionado en la cabeza de la columna K2 en forma de vapor y el carbonato de diarilo poco volátil se extrae (8) junto con cantidades que aún no han reaccionado del compuesto de hidroxilo aromático, carbonato de alquilarilo y eventualmente otros compuestos poco volátiles como flujo líquido en el fondo de la segunda columna de reacción K2.

La energía necesaria para el ajuste del perfil de temperatura deseado puede realizarse entre otras cosas en el fondo de la columna mediante uno o varios evaporadores K_2E_{1-N} . Para ello se evapora parcialmente la mezcla líquida (28) que se descarga de la zona de reacción. Dependiendo de la realización del evaporador se obtiene en la salida del evaporador únicamente vapor o una mezcla de vapor-líquido (flujo 29). El vapor contenido en el flujo 29 se alimenta desde abajo a la parte de desviación (K_2AT) que actúa al mismo tiempo también como zona de reacción y está constituida por varias secciones. En el área de la zona de reacción puede alimentarse calor mediante evaporadores intermedios adicionales $K_2E_AT_{1-N}$. En la zona de reacción K_2AT y en el evaporador K_2E_{1-N} se realiza tanto la reacción (transesterificación y/o preferentemente desproporcionamiento) como la separación de los productos de reacción volátiles formados (alcohol de reacción y carbonato de dialquilo) y del compuesto de hidroxilo aromático.

En una parte de concentración K_2VT que se encuentra entre el/los condensador/es K_2C_{1-N} y la zona de reacción K_2AT se reduce el contenido en compuestos poco volátiles, tales como por ejemplo carbonato de alquilarilo o carbonato de diarilo. A este respecto se ajusta preferentemente un contenido en carbonato de alquilarilo en el destilado 3 del 0 % al 20 % en peso, preferentemente del 0 % al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 % al 2 % en peso, con respecto al peso total del destilado 3. La parte de concentración puede realizarse de manera análoga a la primera columna de reacción con uno o varios condensadores intermedios. En la forma de realización preferente representada en la figura 2 se realiza la parte de concentración de la K2, sin embargo, sin condensador(es) intermedio(s).

El o los condensadores K_2C_{1-N} , en una forma de realización muy especialmente preferente una cascada de condensadores, en la cabeza de la K2 condensan una parte de los vapores 27 que asciende de la parte de concentración K_2VT . La mezcla 27 en forma de vapor que se introduce en el o los condensadores K_2C_{1-N} contiene preferentemente del 10 % al 90 % en peso de compuesto de hidroxilo aromático. La temperatura de condensación en el o los condensadores K_2C_{1-N} es por tanto alta debido a las cantidades proporcionalmente altas de compuesto de hidroxilo aromático. Dependiendo de la presión de funcionamiento y de la composición de la mezcla en forma de vapor 27 puede encontrarse la temperatura de condensación en el o los condensadores preferentemente en el intervalo de 100 °C a 300 °C, de manera especialmente preferente de 120 °C a 250 °C, de manera muy

especialmente preferente de 150 °C a 240 °C. El condensado se alimenta parcialmente de nuevo como reflujo 30 a la parte de concentración K_2VT y se extrae parcialmente como flujo de destilado 3.

El flujo de destilado 3 contiene esencialmente compuestos de hidroxilo aromáticos y bajas cantidades de alcohol de reacción, preferentemente del 0 % al 5 % en peso.

- 5 El destilado de la primera columna de reacción (4) se alimenta eventualmente junto con otros flujos que contienen alcohol de reacción y carbonato de dialquilo (5 y/o 12) eventualmente tras calentamiento y/o evaporación parcial de una columna de destilación K_5 (columna de destilación de carbonato de dialquilo) para la separación del carbonato de dialquilo del alcohol de reacción formado, alimentándose el flujo que contiene carbonato de dialquilo 11 obtenido de nuevo al flujo que contiene carbonato de dialquilo 15 de la primera columna de reacción y descargándose (10) el alcohol de reacción separado del procedimiento. El flujo 5 puede proceder, a este respecto, por ejemplo de otras etapas de purificación o separación de productos secundarios.

Si el alcohol de reacción y el carbonato de dialquilo forman un azeótropo, entonces se obtiene como destilado (13) de la columna de destilación K_5 preferentemente una mezcla casi azeotrópica. Para una separación completa de alcohol de reacción y carbonato de dialquilo es necesario por tanto al menos otra etapa de separación.

- 15 Si el alcohol de reacción y el carbonato de dialquilo no forman ningún azeótropo, entonces se obtiene como destilado preferentemente alcohol de reacción con un contenido del 95 % al 100 % en peso.

Como producto de fondo de la columna de destilación K_5 se extrae una mezcla que contiene carbonato de dialquilo con menos del 5 % en peso de alcohol de reacción.

- 20 La columna de destilación de carbonato de dialquilo K_5 dispone de una parte de concentración con preferentemente 5 a 40 etapas teóricas para la concentración del alcohol de reacción y una parte de desviación con preferentemente 5 a 40 etapas teóricas para la concentración del carbonato de dialquilo.

La energía necesaria para la destilación en la columna de destilación de carbonato de dialquilo puede realizarse entre otras cosas en el fondo de la columna mediante uno o varios evaporadores K_5E_{1-N} . En la zona de la parte de desviación K_5AT puede suministrarse calor mediante evaporadores intermedios adicionales K_5E_{AT1-N} .

- 25 El o los condensadores K_5C_{1-N} condensan los vapores 31 que ascienden de la parte de concentración K_5VT . El condensado se alimenta parcialmente de nuevo como reflujo 32 a la parte de concentración K_5VT y se extrae parcialmente como flujo de destilado 13.

- 30 El flujo de destilado 13 contiene alcohol de reacción y carbonato de dialquilo en composición casi azeotrópica. Si el alcohol de reacción y el carbonato de dialquilo no forman ningún azeótropo, entonces se obtiene como destilado alcohol de reacción casi puro.

- 35 La presión de funcionamiento en la columna de destilación de carbonato de dialquilo (K_5) se ajusta de modo que la columna pueda funcionar con calor de escape del procedimiento de transesterificación. Para ello se usa el calor de condensación del condensador intermedio de la primera columna de reacción y/o del o de los condensadores de la segunda columna de reacción. La presión de funcionamiento en la columna K_5 se ajusta de modo que la temperatura de evaporación en el fondo de la columna K_5 se encuentra por debajo de la temperatura de condensación en el condensador intermedio de la primera columna de reacción y/o el o los condensadores de la segunda columna de reacción.

- 40 Si el alcohol de reacción y el carbonato de dialquilo forman un azeótropo en las condiciones en la columna de destilación K_5 , entonces puede separarse éste por medio de rectificación con agente de arrastre o extractiva, según el procedimiento de dos presiones o por medio de una combinación de rectificación y separación con membrana. De manera especialmente preferente se usa el procedimiento de dos presiones para la separación del alcohol de reacción y del carbonato de dialquilo que se explica a modo de ejemplo igualmente mediante las figuras 1 y 3.

- 45 Si el destilado de la columna de destilación K_5 tiene una composición azeotrópica, entonces se alimenta éste a otra columna (columna de destilación de alcohol de reacción (RAK); K_6 en las figuras 1 y 3), que funciona a una presión de funcionamiento que se encuentra por debajo de la de la columna de destilación K_5 . Mediante la presión de funcionamiento distinta se desplaza la posición del azeótropo hacia proporciones más bajas de alcohol de reacción. Se obtiene como producto de fondo 10 de la columna de destilación K_6 alcohol de reacción con una pureza del 90 % al 100 % en peso y como destilado de la columna K_6 una mezcla casi azeotrópica. La columna K_6 que funciona a una presión de funcionamiento más baja se hace funcionar en una forma de realización especialmente preferente con el calor de condensación del o de los condensadores de cabeza de la columna K_5 .

- 50 La columna de destilación de alcohol de reacción (RAK) K_6 dispone de una parte de concentración K_6VT con 5 a 40 etapas teóricas para la concentración del alcohol de reacción y una parte de desviación K_6AT con 5 a 40 etapas teóricas para la concentración del carbonato de dialquilo.

Además preferentemente puede separarse el azeótropo de alcohol de reacción y carbonato de dialquilo también por

medio de un procedimiento híbrido en forma de una combinación de rectificación y separación con membrana (véase la figura 4). A este respecto se alimenta el destilado de la K5 a una separación con membrana M, que se describió ya anteriormente en sus formas de realización distintas. A este respecto se obtiene en el lado del permeado una fracción rica en alcohol de reacción 37 con un contenido en alcohol de reacción de al menos el 70 % en peso, preferentemente al menos el 90 % en peso, con respecto al peso total de la fracción y se condensa en el condensador MPC. El material retenido 35 que contiene una proporción de alcohol de reacción reducida en comparación con el destilado de la columna K5 se condensa en el condensador MRC y se alimenta (36) preferentemente de nuevo a la columna de destilación K5.

Los siguientes ejemplos sirven para la explicación a modo de ejemplo de la invención y no han de interpretarse como limitación.

Ejemplos

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

En una primera columna de reacción que contiene

- una parte de concentración superior (K_1VT_2) con 4 etapas teóricas
- un condensador intermedio (K_1IC_1)
- una parte de concentración inferior (K_1VT_1) con 4 etapas teóricas
- una zona de reacción (K_1RZ) con 30 platos de reacción (retención: 12 1), estando dotados los 3 platos de elementos de calefacción ($K_1E_{RZ_{1-3}}$) y
- una parte de desviación K_1AT con 6 platos (retención: 121)

se dosificaron 400 kg/h de una mezcla del 85,4 % en peso de fenol, el 9,2 % en peso de carbonato de dimetilo, el 3,2 % en peso de carbonato de difenilo, el 1,5 % en peso de tetrafenolato de titanio, el 0,3 % en peso de anisol, el 0,3 % en peso de carbonato de metilfenilo y el 0,1 % en peso de metanol en el extremo superior de la zona de reacción. En el extremo inferior de la zona de reacción se alimentan 539,6 kg/h de una mezcla de vapor sobrecalentada en 5 °C del 98,8 % en peso de carbonato de dimetilo, el 0,9 % en peso de fenol, el 0,2 % en peso de anisol y el 0,1 % en peso de metanol.

A este respecto se obtienen en el fondo de la columna 456,9 kg/h de una mezcla de producto del 51 % en peso de fenol, el 27,3 % en peso de MPC (124,7 kg/h), el 11,9 % en peso de DPC (54,3 kg/h), el 8,1 % en peso de DMC, el 0,4 % en peso de anisol y el 1,3 % en peso de tetrafenolato de titanio.

La primera columna de reacción se hace funcionar a una presión de cabeza (por encima de K_1VT_2) de 360 kPa y una proporción de reflujo de 1,15. A este respecto se ajusta en el fondo de la columna una temperatura de 230 °C y en la zona de reacción una temperatura de reacción promedio de 215 °C. Un evaporador de fondo K_1E_1 y evaporador intermedio $K_1E_{RZ_1} - K_1E_{RZ_3}$ en la zona de reacción se hacen funcionar con vapor de calefacción a una presión de vapor de 3500 kPa, usándose como evaporador de fondo K_1E_1 un evaporador de circulación natural y usándose como evaporador intermedio un registro de tiro integrado en los platos de reacción. La temperatura de entrada en el condensador intermedio asciende a 205 °C, la temperatura de salida a 193 °C y la potencia de refrigeración a 57 kW. El calor de condensación que se produce en la condensación intermedia puede usarse para la generación de vapor de calefacción con una presión de vapor de calefacción de 800 kPa (temperatura de rocío: 170,4 °C). La potencia de calefacción necesaria para la evaporación del flujo que contiene carbonato de dimetilo asciende a 52 kW. La evaporación y el sobrecalentamiento del carbonato de dimetilo se realiza a una temperatura de 135 °C a 152 °C, para lo que puede usarse sin problemas el vapor usado en el condensador intermedio.

El producto de fondo de la primera columna de reacción se alimenta a una segunda columna de reacción que contiene

- una parte de concentración (K_2VT) con 10 etapas teóricas
- una parte de desviación incluyendo la zona de reacción (K_2AT) con 22 etapas teóricas

en el extremo superior de la zona de reacción (K_2AT).

Adicionalmente se dosifican 81,9 kg/h de una mezcla del 69,9 % en peso de carbonato de metilfenilo, el 28,3 % en peso de fenol, el 1,2 % en peso de carbonato de dimetilo, el 0,5 % en peso de difeniléter y el 0,1 % en peso de carbonato de difenilo, en la mitad inferior de la parte de desviación (K_2AT).

A este respecto se obtienen en el fondo de la segunda columna de reacción 236,6 kg/h de una mezcla de producto del 62,8 % en peso de carbonato de difenilo, el 24,2 % en peso de carbonato de metilfenilo, el 9,8 % en peso de fenol, el 0,4 % en peso de DMC, el 2,6 % en peso de tetrafenolato de titanio y el 0,2 % en peso de difeniléter.

Además se extraen 238,2 kg/h de destilado líquido con el 83,5 % en peso de fenol, el 15,5 % en peso de carbonato de dimetilo, el 0,6 % en peso de carbonato de metilfenilo, el 0,3 % en peso de anisol y el 0,1 % en peso de metanol.

5 La mezcla de vapor que procede de la segunda columna de reacción se condensa ahora parcialmente, de modo que se extraen también 59,5 kg/h de un flujo de producto en forma de vapor tras la condensación con el fin de descargar los compuestos secundarios de punto de ebullición medio, en particular anisol. Este flujo de producto en forma de vapor contiene el 59,8% en peso de carbonato de dimetilo, el 38,2 % en peso de fenol, el 1,6 % en peso de metanol, el 0,3 % en peso de anisol y el 0,1 % en peso de carbonato de metilfenilo.

10 La segunda columna de reacción se hace funcionar a una presión de cabeza (por encima de K2VT) de 100 kPa y una proporción de reflujo de 0,65. Mediante el uso de empaquetaduras estructuradas en la parte de concentración y la parte de desviación se encuentra la pérdida de presión en la columna por debajo de 5 kPa. La mezcla que se descarga de la zona de reacción tiene una temperatura de 198 °C y se alimenta a una evaporación de dos etapas. La temperatura de salida tras la primera etapa de evaporación asciende a 209 °C y tras la segunda etapa de evaporación a 230 °C. Como evaporador se usan en la primera etapa un evaporador de circulación natural y en la segunda etapa un evaporador tipo hervidora. La potencia del evaporador total asciende a 66,4 kW.

15 La condensación de la mezcla de vapor extraída en la cabeza de la segunda columna de reacción se realiza en 3 etapas y concretamente en la 1ª etapa a 174 - 165 °C (46 kW), la 2ª etapa a 165 - 155 °C (17 kW) y la 3ª etapa a 155 - 154 °C (1 kW). El calor de condensación de la 1ª y 2ª etapa se usa para la separación de una mezcla de carbonato de dimetilo y metanol.

20 El destilado de la primera columna de reacción (486,6 kg/h) contiene el 90,6 % en peso de carbonato de dimetilo, el 8,2 % en peso de metanol, el 1 % en peso de fenol y el 0,2 % en peso de anisol y se alimenta junto con otro flujo (36,6 kg/h) con el 97,3 % en peso de carbonato de dimetilo y el 2,7 % en peso de metanol a un procesamiento que contiene dos columnas de destilación con el fin de separar el metanol del carbonato de dimetilo.

25 Como productos de la separación de metanol se obtienen 482 kg/h de una fracción de carbonato de dimetilo con el 98,75 % en peso de carbonato de dimetilo, el 1 % en peso de fenol, el 0,2 % en peso de anisol y el 0,05 % en peso de metanol y 41 kg/h de una fracción de metanol con el 99,5 % en peso de metanol y el 0,5 % en peso de carbonato de dimetilo.

30 Dado que metanol y carbonato de dimetilo forman un azeótropo, se realiza la separación de la mezcla usando el procedimiento de dos presiones. A este respecto se calienta la mezcla en primer lugar en un precalentador hasta 137 °C y a este respecto se evapora también parcialmente, a continuación en la primera columna de destilación (K5) (también designada como columna de destilación de carbonato de dimetilo) se descompone en primer lugar en la fracción de carbonato de dimetilo mencionada anteriormente como producto de fondo y una fracción con composición casi azeotrópica (113,4 kg/h) con el 76,1 % en peso de metanol y el 23,9 % en peso de carbonato de dimetilo como destilado.

35 La columna de destilación de carbonato de dimetilo funciona a una presión de cabeza de 550 kPa y una proporción de reflujo de 1,2 y tiene una parte de concentración con 16 etapas teóricas y una parte de desviación con 7 etapas teóricas.

40 A este respecto resulta una temperatura en el fondo de la columna de 154,2 °C. El calor de evaporación necesario asciende a 59 kW. La evaporación del producto de fondo se realiza en dos evaporadores de circulación natural, intercambiándose la parte más grande del calor (46 kW) en un evaporador de circulación que actúa al mismo tiempo como primer condensador de la segunda columna de reacción. El calor de evaporación residual se proporciona a un segundo evaporador de circulación por medio de vapor de calefacción.

El intercambiador de calor para el precalentamiento del flujo de entrada de la columna de destilación de carbonato de dimetilo actúa al mismo tiempo como segundo condensador de la segunda columna de reacción, ascendiendo la cantidad de calor transferida a 17 kW.

45 En una segunda columna de destilación (K6) (también designada como columna de destilación de metanol) que funciona a una presión de cabeza de 70 kPa y una proporción de reflujo de 2,3 se separa metanol como producto de fondo (41 kg/h; MeOH/DMC 99,5/0,5 % en peso). El destilado (72,3 kg/h) con el 62,4 % en peso de metanol y el 37,6 % en peso de carbonato de dimetilo se alimenta de nuevo a la columna de destilación de carbonato de dimetilo.

50 La columna de destilación de metanol tiene un poder de separación de 30 etapas teóricas, que se divide a partes iguales en la parte de concentración y la parte de desviación.

El calor necesario en el evaporador de la columna de destilación de metanol (49 kW) se proporciona mediante la condensación de los vapores de la columna de destilación de carbonato de dimetilo. Por consiguiente, el condensador de la columna de destilación de carbonato de dimetilo actúa al mismo tiempo como evaporador de la columna de destilación de metanol.

55 El ejemplo muestra de manera representativa cómo puede reducirse claramente el consumo de energía en la

preparación de carbonato de difenilo mediante integración eficaz del calor.

5 Así se reduce en la primera columna de reacción mediante el uso de un condensador intermedio la demanda de calor, incluyendo el calentamiento y la evaporación de los productos de partida, la evaporación en el fondo de la columna y el calentamiento de la zona de reacción de 183,3 a 131,3 KW, por tanto en un 28,4 %. Al mismo tiempo se reduce el consumo de medio de refrigeración de 183,2 a 126,2 kW, por consiguiente en un 31,1 %.

Mediante la integración de calor de la segunda columna de reacción con la separación de la mezcla de metanol/carbonato de dimetilo se reduce la demanda de medio de calefacción para la separación de metanol y carbonato de dimetilo de 76 kW a 13 kW, por tanto en un 83 %. Al mismo tiempo se reduce la demanda de medio de refrigeración de la segunda columna de reacción de 64 a 1 kW, por tanto en un 98,4 %.

10 **Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)**

En condiciones por lo demás iguales que en el ejemplo 1, se hace funcionar la primera columna de reacción sin condensador intermedio.

15 Mediante la integración de calor de la segunda columna de reacción con la separación de la mezcla de metanol/carbonato de dimetilo, puede reducirse la demanda de medio de calefacción para la separación de metanol y carbonato de dimetilo sin embargo igualmente de 76 kW a 13 kW, por tanto en un 83 %. Al mismo tiempo se reduce la demanda de medio de refrigeración de la segunda columna de reacción de 64 a 1 kW, por tanto en un 98,4 %.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención es posible, por lo tanto, un ahorro de cantidades de energía considerables.

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de al menos un carbonato de diarilo y/o carbonato de alquilarilo a partir de al menos un carbonato de dialquilo y al menos un compuesto de hidroxilo aromático, en el que

- 5 (a) el o los carbonatos de dialquilo se hacen reaccionar en presencia al menos de un catalizador de transesterificación con el o los compuestos de hidroxilo aromáticos en una primera columna de reacción que contiene al menos una parte de concentración en la parte superior de la columna y al menos una zona de reacción por debajo de la parte de concentración, que presenta al menos dos secciones,
- 10 (b) el vapor extraído en la cabeza de la primera columna de reacción se condensa en al menos un condensador total o parcialmente,
- (c) el producto de fondo de la primera columna de reacción se alimenta al menos a otra columna de reacción que contiene al menos una parte de concentración en la parte superior de la columna y al menos una zona de reacción por debajo de la parte de concentración y se hace reaccionar posteriormente en ésta (éstas),
- 15 (d) el carbonato de dialquilo que no ha reaccionado en las columnas de reacción o formado durante la reacción se separa total o parcialmente en al menos otra etapa de procedimiento que contiene al menos una columna de destilación del alcohol alquílico formado durante la reacción, y
- (e) el carbonato de dialquilo separado en (d) se alimenta de nuevo a la primera columna de reacción

y la(s) otra(s) columna(s) de reacción está(n) dotada(s) de uno o varios condensadores,

20 en el que el calor de condensación obtenido mediante condensación en estos condensadores se realimenta directa o indirectamente de nuevo al procedimiento, **caracterizado porque** el calor de condensación obtenido mediante condensación en el o los condensadores de la(s) otra(s) columna(s) de reacción se usa directa o indirectamente, total o parcialmente para la separación del carbonato de dialquilo del alcohol alquílico formado durante la reacción y la presión de funcionamiento en la o las columnas de destilación de la etapa de procedimiento para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico se ajusta de modo que la temperatura de evaporación en el fondo de la(s) columna(s) de destilación de la etapa de procedimiento para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico se encuentre por debajo de la temperatura de condensación en el o los condensadores de la(s) otra(s) columna(s) de reacción.

25 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la primera columna de reacción contiene un condensador intermedio y el calor de condensación obtenido en el condensador intermedio se usa directa o indirectamente, total o parcialmente para la separación del carbonato de dialquilo del alcohol alquílico formado durante la reacción.

30 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** al menos una parte de concentración de la primera columna de reacción está dotada de al menos un condensador intermedio y el calor de condensación obtenido mediante condensación en este condensador intermedio se realimenta directa o indirectamente de nuevo al procedimiento.

35 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** el o los condensadores intermedios está integrado o están integrados en la primera columna de reacción o está configurado o están configurados como condensador(es) intermedio(s) separado(s) fuera de la columna.

40 5. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la parte de concentración de la primera columna de reacción, que está dotada de al menos un condensador intermedio, está subdividida en una parte de concentración inferior y una parte de concentración superior, de las que la parte de concentración inferior se encuentra por debajo del condensador intermedio y la parte de concentración superior por encima del condensador intermedio.

45 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** el o los condensadores intermedios y la parte de concentración superior están integrados en la primera columna de reacción o están realizados como dispositivo separado fuera de la columna.

7. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** en el caso del o de los condensadores de la(s) otra(s) columna(s) de reacción se trata de uno o varios condensadores en la cabeza de la(s) otra(s) columna(s) de reacción.

50 8. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el calor de condensación obtenido mediante condensación en el o los condensadores de la(s) otra(s) columna(s) de reacción y/o el o los condensadores intermedios eventualmente existentes de la primera columna de reacción se usa directa o indirectamente, parcialmente para la separación del carbonato de dialquilo del alcohol alquílico formado durante la reacción y parcialmente para la evaporación del carbonato de dialquilo introducido en la primera columna de reacción.

55 9. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 2 a 8, **caracterizado porque** el calor de condensación obtenido mediante condensación en el o los condensadores de la(s) otra(s) columna(s) de reacción se

usa directa o indirectamente, total o parcialmente para la separación del carbonato de dialquilo del alcohol alquílico formado durante la reacción y el calor de condensación obtenido mediante condensación en el o los condensadores intermedios de la primera columna de reacción se usa directa o indirectamente, total o parcialmente para la evaporación del carbonato de dialquilo introducido en la primera columna de reacción.

- 5 10. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la temperatura de la zona de reacción de la primera columna de reacción se encuentra en el intervalo de 100 °C a 300 °C, la temperatura de la zona de reacción de la(s) otra(s) columna(s) de reacción se encuentra en el intervalo de 100 °C a 300 °C, la presión de la zona de reacción de la primera columna de reacción se encuentra en el intervalo de 50 kPa a 2000 kPa y la presión de la zona de reacción de la(s) otra(s) columna(s) de reacción se encuentra en el intervalo de 20 kPa a 1000 kPa.
- 10
11. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** en el caso de carbonato de diarilo se trata de carbonato de difenilo, en el caso de carbonato de dialquilo se trata de carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo y en el caso de compuesto de hidroxilo aromático se trata de fenol.
- 15 12. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el vapor extraído en la cabeza de la primera columna de reacción contiene una mezcla de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico formado durante la reacción y tras la condensación en la cabeza de la primera columna de reacción se alimenta total o parcialmente al menos a otra etapa de procedimiento para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico.

Fig.1

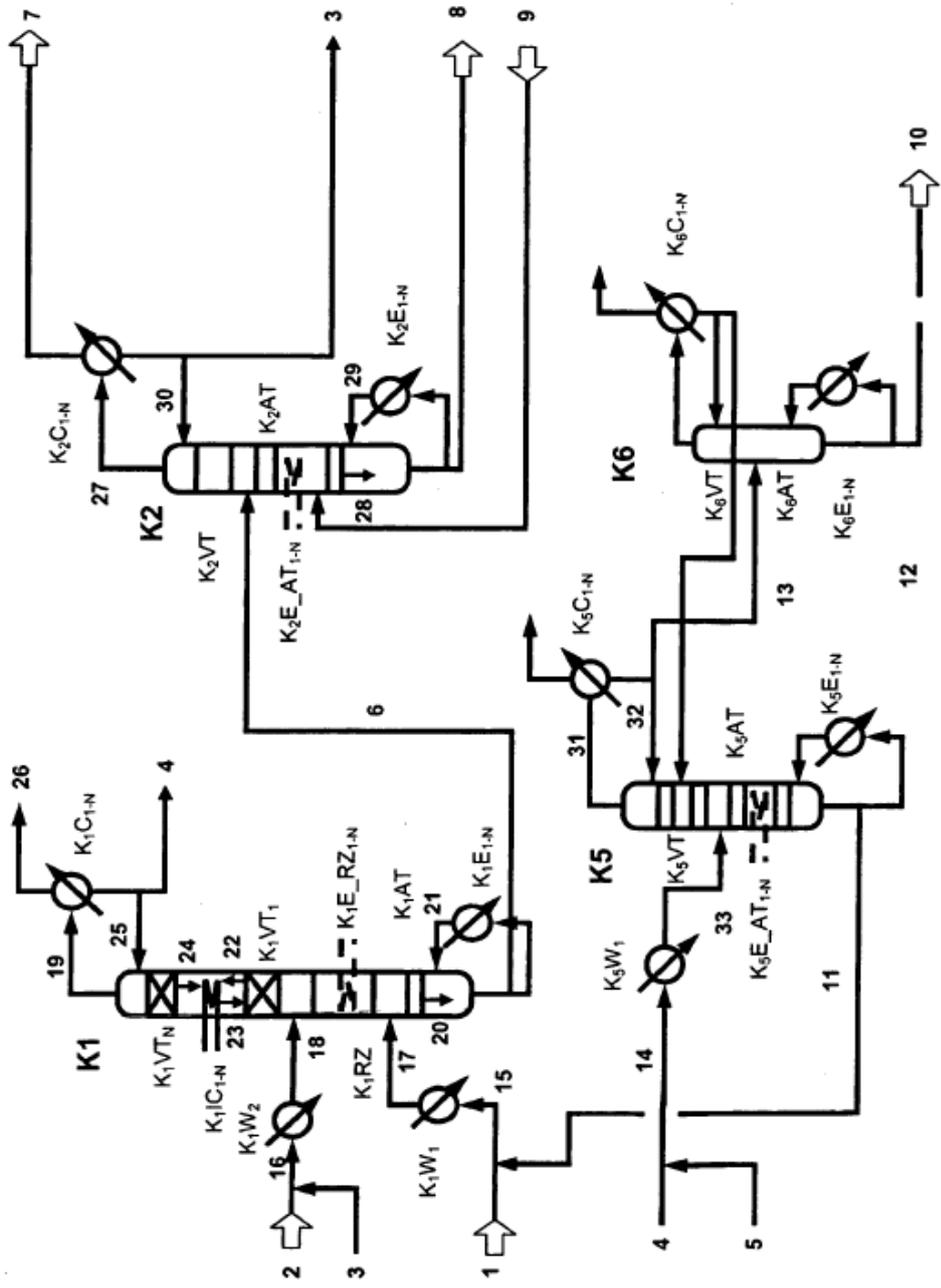


Fig. 2

