

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 785**

51 Int. Cl.:

C07C 68/06 (2006.01)

C07C 69/96 (2006.01)

C07D 317/36 (2006.01)

C07D 317/38 (2006.01)

C08G 64/06 (2006.01)

C08G 64/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2011 E 11183820 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2015 EP 2457891**

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

30 Prioridad:

08.10.2010 DE 102010042215

26.10.2010 DE 102010042937

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

13.07.2015

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**GÜRTLER, CHRISTOPH;
MÜLLER, THOMAS ERNST;
OOMS, PIETER;
RISSE, FRIEDHELM;
RECHNER, JOHANN;
DORO, FRANCO y
PROKOFIEVA, ANGELINA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 540 785 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 a partir de carbonatos de dialquilo

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación continua de carbonatos de diarilo a partir de carbonatos de dialquilo y al menos un compuesto de monohidroxilo en presencia de catalizadores, así como su uso para la preparación de policarbonatos. El alquilenglicol que se produce durante la preparación del carbonato de dialquilo usado se recicla mediante carbonilación oxidativa con monóxido de carbono en presencia de un catalizador en el carbonato de alquileo cíclico, que a su vez se convierte en el carbonato de dialquilo. En particular, el procedimiento consiste en el aprovechamiento del alquilenglicol producido para el procedimiento de preparación de carbonato de difenilo (procedimiento de DPC).

Se sabe que los carbonatos de diarilo, en particular carbonato de difenilo, pueden prepararse mediante fosgenización de superficie límite de fases (reacción de Schotten-Baumann) de monofenoles en un disolvente inerte en presencia de álcali y un catalizador. A este respecto, el uso de disolventes y soluciones de hidróxido de sodio tiene consecuencias negativas, dado que mediante la solución acuosa de hidróxido puede tener lugar una saponificación parcial de fosgeno o éster del ácido clorocarbónico, se producen grandes cantidades de cloruro de sodio como producto secundario y deben recuperarse el disolvente y el catalizador.

En principio se conoce también la preparación de ésteres de ácido carbónico aromáticos y alifático-aromáticos (carbonatos) mediante transesterificación partiendo de ésteres de ácido carbónico alifáticos y monofenoles. A este respecto se trata de una reacción de equilibrio, estando desplazada la posición del equilibrio casi completamente hacia los carbonatos sustituidos alifáticamente. Por tanto es proporcionalmente 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 al lado de los carbonatos aromáticos, debiéndose usar no sólo catalizadores muy activos, sino también conducciones de procedimiento adecuadas.

Los procedimientos conocidos por la bibliografía, tales como por ejemplo los documentos EP-A 461 274, DE-A 42 26 755, DE-A 42 26 756, describen sin embargo por regla general sólo aquellas etapas de procedimiento en las que se realiza la reacción para obtener el carbonato de diarilo mediante transesterificación y/o desproporcionamiento. En los documentos WO-A 2006/033291, EP-A 1 775 280, EP-A 1 767 516, EP-A 1 767 517, EP-A 1 767 518, EP-A 1 762 559 y EP-A 1 762 560 se proporcionan además indicaciones con respecto a las realizaciones mecánicas de columnas de reacción para la preparación de carbonatos de diarilo. Para la rentabilidad de un procedimiento son relevantes sin embargo no sólo las secciones de procedimiento en la zona de la reacción sino en parte en medida ampliamente más grande las etapas posteriores para el procesamiento.

SHINSUKE FUKUOKA *ET AL* en "A Novel Non-Phosgene Process for Polycarbonate Production from CO₂: Green and Sustainable Chemistry in Practice", CATALYSIS SURVEYS FROM ASIA, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, volumen 14, n.º 3-4, 12 de junio de 2010 (12-06-2010), páginas 146-163, proporciona un resumen sobre la preparación libre de fosgeno de policarbonato a partir de bisfenol-A y carbonato de difenilo. El carbonato de difenilo se genera partiendo de óxido de etileno a través de carbonato de etileno y carbonato de dimetilo.

Keiichi Tomishige *ET AL* en "Novel Route to Propylene Carbonate: Selective Synthesis from Propylene Glycol and Carbon Dioxide", Catalysis Letters, volumen 95, n.º 1/2, 1 de mayo de 2004 (01-05-2004), páginas 45-49, describe la preparación de carbonato de propileno a partir de propilenglicol y CO₂.

Dado que la preparación de carbonatos de diarilo mediante reacción de un compuesto de hidroxilo aromático con un carbonato de dialquilo de acuerdo con la práctica es energéticamente muy costoso, las medidas para la reducción del consumo de energía desempeña igualmente un papel importante. Con respecto a esto se encuentran en la bibliografía también algunos planteamientos para la integración energética y mecánica.

La preparación de carbonatos de dialquilo mediante transesterificación de carbonato de alquileo cíclico y alcohol alquílico se conoce y se ha descrito múltiples veces. En el documento US-6.930.195 B se describió esta reacción de transesterificación catalizada como reacción de equilibrio de dos etapas. En la primera etapa de reacción reacciona el carbonato de alquileo cíclico con alcohol alquílico para dar carbonato de hidroxialquilalquilo como producto intermedio. El producto intermedio se hace reaccionar entonces en la segunda etapa de reacción con ayuda de alcohol alquílico para dar carbonato de dialquilo y alquilenglicol.

Para la realización técnica del procedimiento de preparación del carbonato de dialquilo ha resultado especialmente favorable el uso de una columna de destilación reactiva (a continuación denominada también columna de transesterificación), que se describió entre otros ya en los documentos EP 530615 A, EP 569 812 A y EP 1 086 940 A. En el documento EP 569 812 A se introduce continuamente el carbonato de alquileo cíclico en la parte superior de la columna de transesterificación y el alcohol alquílico que contiene carbonato de dialquilo en la parte central o inferior de la columna de transesterificación. Adicionalmente, por debajo de la introducción del alcohol alquílico que contiene carbonato de dialquilo se introduce alcohol alquílico casi puro. La mezcla de compuestos de alto punto de ebullición que contiene el alquilenglicol preparado como producto secundario se extrae en el fondo de la columna de transesterificación continuamente. La mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición que contiene el carbonato

de dialquilo preparado se extrae en la cabeza de la columna de transesterificación como mezcla de carbonato de dialquilo-alcohol alquílico y se somete a otra etapa de purificación.

5 Es desventajosa a este respecto la formación del alquilenglicol como producto de acoplamiento que puede usarse sólo con buenas propiedades ópticas (calidad de fibra) para la preparación de poliésteres. Para conseguir las buenas propiedades ópticas, debe dedicarse por tanto un alto gasto para la purificación del alquilenglicol que influye negativamente en la rentabilidad del procedimiento.

Por tanto se describió también ya la reacción de alquilenglicol con urea para dar carbonato de alquileo cíclico y amoníaco en el documento EP 638 541 B1. Es desventajoso en este caso que no se use amoníaco para la preparación de policarbonato y no es o apenas es rentable la conversión de amoníaco y dióxido de carbono en urea.

10 Se sabe que la carbonilación oxidativa de monoalcoholes con monóxido de carbono y oxígeno en presencia de catalizadores de Co y de Cu, tales como CuCl, conduce a carbonato de dialquilo tal como se ha descrito en los documentos EP 463 678 A2 o EP 413 217 A2. A este respecto son desventajosas las propiedades corrosivas del sistema catalizador.

15 El documento US-A 4.131.521 describe la oxidación electroquímica de dialcoholes, tales como etilenglicol, para dar carbonato de etileno. Es desventajosa a este respecto la formación de hidrógeno como producto secundario que no se usa en la preparación de policarbonato.

Tetrahedron Letters 50, 7330 (2009) describe la reacción de alquilenglicoles con monóxido de carbono y oxígeno con PdI₂/KI como sistema catalizador. Es desventajoso a este respecto el bajo número de recambio, *turn over number* (TON) así como la baja selectividad del 84 %.

20 El documento EP 781 760 A1 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 y eliminación continua del carbonato aromático que se produce durante la reacción, de los productos secundarios alcohólicos, del carbonato de dialquilo y del compuesto de hidroxilo aromático, reconduciéndose el carbonato de dialquilo y el compuesto de hidroxilo aromático a la reacción.

25 El documento EP 1 638 917 A1 describe un procedimiento para la recuperación de un producto de un flujo de residuos mediante puesta en contacto con un alcohol alquílico, conteniendo el producto recuperado carbonato de diarilo, alcohol aromático, salicilato de alquilo y alcohol alquílico. Es desventajoso en el procedimiento descrito por un lado que la reacción se realiza en tres etapas, de manera que ésta se vuelve muy costosa. Por otro lado se producen en dos sitios flujos de residuos de alto punto de ebullición. Mediante separación del catalizador antes del aislamiento del carbonato de diarilo se produce ya el primer flujo de residuos, en el procesamiento posterior constituido por dos columnas de destilación se produce el segundo flujo de residuos. Por consiguiente, el procesamiento para el aislamiento del carbonato de diarilo es costoso tanto mecánica como energéticamente. Además, la calidad del carbonato de diarilo así preparado con el 99,5 % en peso es muy mala y no es adecuada para la preparación de policarbonato. Tampoco se describe la separación de la mezcla que se produce durante la reacción de alcohol de reacción y carbonato de dialquilo.

35 El documento WO-A 2005/000776 describe un procedimiento para la preparación de un alquilariléter que se forma durante la reacción de un carbonato de dialquilo con un compuesto de hidroxilo aromático. En este procedimiento se obtiene además también carbonato de diarilo. La estructura del procedimiento comprende tres columnas de reacción y dos columnas de destilación adicionales para el aislamiento del alquilariléter. El hecho de que durante el procedimiento aquí descrito pueda tenerse como objetivo una purificación dirigida del alquilariléter concluye que la cantidad formada en la reacción es alta. En la preparación de carbonatos de diarilo no tiene prioridad sin embargo la obtención de un alquilariléter altamente puro, sino que más bien se tiene como objetivo una formación lo más baja posible de este producto secundario que se produce durante la transesterificación. Además, la conducción de la reacción es muy costosa con tres etapas de reacción y no se realiza ninguna indicación con respecto al procesamiento del carbonato de diarilo y a la separación de la mezcla que se produce durante la reacción, que contiene carbonato de dialquilo y alcohol de reacción. También en el documento EP-A 1 237 842 A1 se describe un procedimiento comparativo, por lo tanto con respecto a esto se aplican igualmente los inconvenientes ya mencionados.

50 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 producido 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. Es desventajoso en este procedimiento, sin embargo, la disposición del reactor costosa. Además, la integración energética de este procedimiento es mejorable y está limitada sólo a la sección de procedimiento de la reacción. No se describen etapas posteriores para el procesamiento.

55 El documento JP-A 2002/020351 describe un procedimiento discontinuo para la preparación de carbonato de diarilo, del que puede aprovecharse el calor para la generación de vapor. Son desventajosos en este procedimiento sin

embargo la realización discontinua así como la disposición de reactor usada para la reacción con columna de destilación incorporada. No se describen etapas posteriores para el procesamiento.

Se conoce en principio la oxidación química de alcoholes con monóxido de carbono y oxígeno para dar carbonatos de alquilo.

- 5 Así describe el documento EP 463 678 A2 la carbonilación oxidativa de alcoholes con monóxido de carbono y oxígeno en presencia de catalizadores de Co y Cu, tales como CuCl, para dar carbonato de dialquilo.

También se conoce la carbonilación oxidativa de dialcoholes con monóxido de carbono y oxígeno para dar carbonato de alquileno.

- 10 El documento US-A 4.131.521 describe la formación de carbonato de etileno en del 5 % al 10 % de rendimiento mediante oxidación electroquímica de etilenglicol en presencia von NH₄Br. Es desventajosa la baja rentabilidad de una oxidación electroquímica así como la formación de hidrógeno como producto secundario.

- 15 El documento DE A 22 22 488 describe un procedimiento para la preparación de carbonatos de glicol cíclicos a partir de glicoles con CO/O₂ en presencia de iones cobre. Es desventajoso el bajo tiempo de exposición del catalizador con un TON inferior a 93 así como la baja actividad del catalizador con una frecuencia de recambio inferior a 30 mol_{glicol}·mol_{Cu}⁻¹·h⁻¹.

Organometallics, 25, 2872 (2006) describe la preparación de carbonato de etileno a partir de etilenglicol. Es desventajoso que el catalizador de Pd caro se requiere en cantidades estequiométricas.

- 20 Tetrahedron Lett. 50, 7330 (2009) describe la carbonilación oxidativa de dialcoholes como etilenglicol para dar carbonato de etileno con PdI₂/KI como formulación de catalizador. A pesar del gran exceso de CO se menciona sólo un TON moderado.

J. Org. Chem. 51. 2977 (1986) describe la reacción de etilenglicol y 1-feniletanodiol para dar los correspondientes carbonatos cíclicos. Es desventajoso el uso de sales metálicas como oxidante en cantidades estequiométricas.

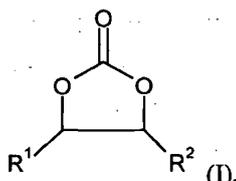
- 25 Según esto existe la necesidad de proporcionar un procedimiento para la preparación de carbonatos aromáticos, preferentemente carbonatos de diarilo, que comprenda una realimentación del producto secundario formado alquilenglicol, que no presente los inconvenientes mencionados anteriormente y en el que en comparación con los procedimientos conocidos mencionados anteriormente sea posible o pueda conseguirse una evitación del producto de acoplamiento de manera eficaz.

- 30 El objetivo, en el que se basaba la invención, consistía según esto en proporcionar un procedimiento para la preparación de carbonatos aromáticos, preferentemente carbonatos de diarilo, que comprendiera una preparación del carbonato de dialquilo usado con realimentación del alquilenglicol producido como producto de acoplamiento.

- 35 Por tanto es objetivo de la presente invención un procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo y policarbonatos, partiendo de carbonatos de dialquilo y monofenoles, que está caracterizado porque el alquilenglicol producido durante la preparación del carbonato de dialquilo usado a partir del carbonato de alquileno cíclico y alcohol alquílico se realimenta mediante reacción con monóxido de carbono para dar el carbonato de alquileno, que a continuación se usa de nuevo con el alcohol alquílico para la preparación del carbonato de dialquilo. El monofenol que se libera durante la preparación de policarbonato libre de disolventes mediante transesterificación de carbonatos de diarilo y bisfenoles puede usarse de nuevo para la preparación del carbonato de diarilo.

- 40 El procedimiento total de acuerdo con la invención es flexible, sencillo de realizar y proporciona productos en alta pureza que son extraordinariamente importantes para todo el procedimiento con reducción simultánea de la carga medioambiental mediante reciclaje, que comprende las siguientes etapas de procedimiento (véase la figura 1):

(a) preparar un carbonato de alquileno de fórmula (I)



- 45 en la que en la fórmula (I) R¹ y R² independientemente entre sí pueden significar hidrógeno, **alquilo C₁-C₄** sustituido o no sustituido, **alqueno C₂-C₄** sustituido o no sustituido o **arilo C₆-C₁₂** sustituido o no sustituido y R¹ y R² junto con los dos átomos de C del anillo de cinco miembros pueden significar un anillo carbocíclico saturado con 5 - 8 miembros de anillo, mediante reacción de óxido de alquileno con dióxido de carbono,

(b) hacer reaccionar el carbonato de alquileno formado de acuerdo con la etapa (a) con al menos un alcohol alquílico en presencia de un catalizador, y dado el caso disolvente orgánico con formación al menos de un carbonato de dialquilo y de alquilenglicol,

(c) separar y procesar al menos una parte del carbonato de dialquilo formado en la etapa (b),

5 (d) separar y dado el caso purificar al menos una parte del alquilenglicol formado de acuerdo con la etapa (b),

(e) someter a carbonilación oxidativa al menos una parte del alquilenglicol separado de acuerdo con la etapa (d) con monóxido de carbono para dar el carbonato de alquileno con formación de agua,

(f) separar y dado el caso purificar al menos una parte del carbonato de alquileno formado en la etapa (e),

10 (g) realimentar al menos una parte del carbonato de alquileno preparado de acuerdo con la etapa (f) en la preparación de carbonato de dialquilo de acuerdo con la etapa (b),

(h) hacer reaccionar al menos una parte del carbonato de dialquilo preparado de acuerdo con la etapa (c) con un monofenol para dar el carbonato de alquilarilo y/o carbonato de diarilo y alcohol alquílico; el alcohol alquílico puede usarse a su vez en la etapa (b),

15 (i) desproporcionar al menos una parte del carbonato de alquilarilo preparado de acuerdo con la etapa (h) para dar el carbonato de diarilo y carbonato de dialquilo, que puede usarse de nuevo en la etapa (b),

(j) transesterificar al menos una parte del carbonato de diarilo preparado de acuerdo con la etapa (i) con un bisfenol para dar el oligo/polycarbonato y el monofenol; el monofenol puede usarse de nuevo en la etapa (h).

20 Los carbonatos de alquileno cíclicos usados preferentemente en el contexto de la invención tal como se preparan en la etapa (a) y se usan en la etapa (b) son carbonato de etileno, carbonato de propileno y carbonato de butileno, de manera especialmente preferente carbonato de etileno y carbonato de propileno, de manera muy especialmente preferente carbonato de etileno.

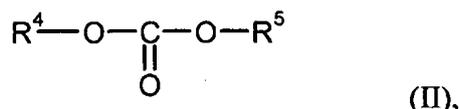
Los carbonatos de alquileno cíclicos se hacen reaccionar con alcoholes de forma



para dar carbonatos de dialquilo, significando R^3 un alquilo C_1-C_4 de cadena lineal o ramificado.

25 Durante esta reacción se produce un alquilenglicol de fórmula $R^2(OH)_2$ como producto secundario que se separa en la etapa (d) del producto principal carbonato de dialquilo y se purifica dado el caso.

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



30 en la que R^4 y R^5 independientemente entre sí representan alquilo C_1-C_{34} lineal o ramificado, preferentemente representa alquilo C_1-C_6 , de manera especialmente preferente representan alquilo C_1-C_4 . A este respecto, R^4 y R^5 pueden ser iguales o distintos. Preferentemente, R^4 y R^5 son iguales.

35 Alquilo C_1-C_4 en la fórmula (II) representa por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, alquilo C_1-C_6 representa además por ejemplo n-pentilo, 1-metil-butilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, neo-pentilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1,1-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 o 1-etil-2-metilpropilo, alquilo C_1-C_{34} representa además por ejemplo n-heptilo y n-octilo, 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 restos alquilarilo. Los restos alquileno en los correspondientes restos hidroxialquilo o aralquilo o alquilarilo representan por ejemplo los restos alquileno correspondientes a los restos alquilo anteriores.

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.

45 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.

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.

- 5 Los catalizadores de transesterificación que pueden usarse para la preparación de carbonatos de dialquilo en la etapa (b) a partir del carbonato de alquileo cíclico de la etapa (a) y el alcohol los conoce el experto, por ejemplo hidruros, óxidos, hidróxidos, alcoholatos, amidas o sales de metales alcalinos, tales como litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, preferentemente de litio, sodio y potasio, de manera especialmente preferente de sodio y potasio (documentos US 3.642.858 A, US 3 803201 A, EP 1 082 A). Para el caso del uso de los alcoholatos pueden formarse éstos de acuerdo con la invención también in situ mediante uso de los metales alcalinos elementales y el alcohol que va a reaccionar de acuerdo con la invención. Las sales de los metales alcalinos pueden ser aquéllas de ácidos orgánicos o inorgánicos, tales como de ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido benzoico, ácido esteárico, ácido carbónico (carbonatos o hidrogenocarbonatos), de ácido clorhídrico, ácido bromhídrico o ácido yodhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico, ácido fosfórico, ácido cianhídrico, ácido tiocianico, ácido bórico, ácido estánnico, ácido estannoico C₁-C₄ o ácido antimónico. Preferentemente se tienen en cuenta como compuestos de los metales alcalinos los óxidos, hidróxidos, alcoholatos, acetatos, propionatos, benzoatos, carbonatos e hidrogenocarbonatos, de manera especialmente preferente se usan hidróxidos, alcoholatos, acetatos, benzoatos o carbonatos. Tales compuestos de metal alcalino (dado el caso formados in situ a partir de los metales alcalinos libres) se usan en cantidades del 0,001 % al 2 % en peso, preferentemente del 0,003 % al 1,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,005 % al 1,0 % en peso, con respecto a la mezcla de reacción que va a reaccionar.

- Como catalizadores para el procedimiento en la etapa (b) son adecuados además compuestos de talio-I y talio-III, tales como los óxidos, hidróxidos, carbonatos, acetatos, bromuros, cloruros, fluoruros, formiatos, nitratos, cianatos, estearatos, naftenatos, benzoatos, ciclohexilfosfonatos, hexahidrobenzoatos, el ciclopentadieniltalio, metilato de talio, etilato de talio, preferentemente óxido de Tl-(I), hidróxido de Tl-(I), carbonato de Tl-(I), acetato de Tl-(I), acetato de Tl-(III), fluoruro de Tl-(I), formiato de Tl-(I), nitrato de Tl-(I), naftenato de Tl-(I) y metilato de Tl-(I) (documento EP 1 083). Las cantidades de catalizador de talio no son especialmente críticas. Éstas ascienden en general a del 0,0001-10 % en peso, preferentemente al 0,001-1 % en peso, con respecto a toda la mezcla de reacción. En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse además bases que contienen nitrógeno como catalizadores (documento US 4 062 884). Se mencionan por ejemplo aminas secundarias o terciarias tales como trietilamina, tributilamina, metildibencilamina, dimetilciclohexilamina entre otros.

- Las cantidades usadas de las bases que contienen nitrógeno en la etapa (b) se encuentran del 0,01 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 % al 1 % en peso, con respecto a toda la mezcla de reacción. Como catalizadores pueden usarse de acuerdo con la invención además compuestos del grupo de las fosfinas, estibinas, arsinas o de los compuestos divalentes de azufre y selenio así como sus sales de onio (documentos EP 180 387, US 4 734 519).

- A modo de ejemplo se mencionan los siguientes: tributilfosfina, trifenilfosfina, difenilfosfina, 1,3-bis-(difenilfosfino)propanos, trifenilarsina, trimetilarsina, tributilarsina, 1,2-bis-(difenilarsino)etano, trifenilantimonio, disulfuro de difenilo, disulfuro de difenilo, selenuro de difenilo, haluro de tetrafenilfosfonio (Cl, Br, J), haluro de tetrafenilarsonio (Cl, Br, J), haluro de trifenilsulfonio (Cl, Br) etc.

- Las cantidades de uso de este grupo de catalizadores se encuentran en el intervalo del 0,1 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 5 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 0,1 % al 2 % en peso, con respecto a toda la mezcla de reacción.

- Además pueden usarse complejos o sales de estaño, titanio o zirconio. Los ejemplos de tales sistemas son ácido butilestannónico, metóxido de estaño, dimetilestaño, óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, hidruro de tributilestaño, cloruro de tributilestaño, etilhexanoatos de estaño(II), alcóxidos de zirconio (metilo, etilo, butilo), haluros de zirconio (IV) (F, Cl, Br, J), nitratos de zirconio, acetilacetato de zirconio, alcóxidos de titanio (metilo, etilo, isopropilo), acetato de titanio, acetilacetato de titanio etc.

- Las cantidades que pueden usarse de acuerdo con la invención ascienden a del 0,1 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 5 % en peso, con respecto a la mezcla total.

En el presente procedimiento pueden usarse además en la etapa (b) catalizadores bifuncionales de fórmula (III)



- En estos catalizadores bifuncionales se expresa la proporción molar de los dos componentes que se encuentran entre corchetes mediante los índices m y n. Estos índices pueden tomar independientemente entre sí valores de 0,001-1, preferentemente 0,01-1, de manera especialmente preferente 0,05-1 y de manera muy especialmente preferente 0,1-1. Dentro de los corchetes se encuentran sales neutras compuestas en cada caso de un catión y un anión. Los índices a y b representan independientemente entre sí números enteros de 1-5; los índices c y d significan independientemente entre sí números totales de 1-3, pudiéndose corresponder a los requisitos de las

valencias de los cationes y aniones para la formación de tales sales neutras. Además significan en (VI) A el catión de un metal que pertenece al tercer periodo y grupo IIa, al cuarto periodo y grupo IIa, IVa-VIIIa, Ib o IIb, al quinto periodo y grupo IIa, IVa-VIIa o IVb o del sexto periodo y grupo IIa-VIa del sistema periódico de los elementos en la forma periódica corta.

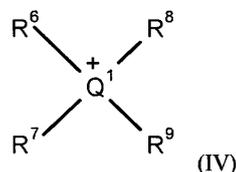
- 5 El experto deduce los metales que se tienen en cuenta para el catión A de las descripciones habituales del sistema periódico de los elementos (Mendelejew) en la forma periódica corta. De manera preferente en el caso de A se trata del catión de uno de los metales Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cu, Mn, Co, Ni, Fe, Cr, Mo, W, Ti, Zr, Sn, Hf, V y Ta, de manera preferente del catión de uno de los metales Mg, Ca, Zn, Co, Ni, Mn, Cu y Sn. Aparte de los cationes no complejados de los metales mencionados se tienen en cuenta también oxocomplejos catiónicos de los metales mencionados, tales como por ejemplo titanilo TiO^{++} y cromilo CrO_2^{++} .

- 10 El anión X correspondiente al catión A es el de un ácido inorgánico u orgánico. Un ácido inorgánico u orgánico de este tipo puede ser monobásico o dibásico o tribásico. El experto conoce tales ácidos y sus aniones. Los ejemplos de aniones de ácidos monobásicos inorgánicos u orgánicos son: fluoruro, bromuro, cloruro, yoduro, nitrato, el anión de un ácido alcanocarboxílico con 1-18 átomos de C y benzoato; los ejemplos de aniones de ácidos dibásicos inorgánicos u orgánicos son: sulfato, oxalato, succinato, fumarato, maleinato, ftalato y otros; los ejemplos de aniones tribásicos inorgánicos u orgánicos son: fosfato o citrato. Los aniones X preferentes en el catalizador de fórmula (III) son: fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, nitrato, fosfato, formiato, acetato, propionato, oxalato, butirato, citrato, succinato, fumarato, maleinato, benzoato, ftalato, decanoato, estearato, palmitato y laurinato. Los aniones X especialmente preferentes son: cloruro, bromuro, yoduro, acetato, laurinato, estearato, palmitato, decanoato, nitrato y sulfato.

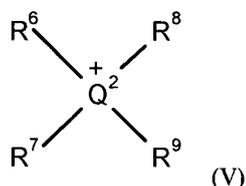
- 15 Como catión B en los catalizadores de fórmula (III) se tiene en cuenta uno del grupo de los cationes alcalinos o alcalinotérreos, de los cationes cuaternarios de amonio, fosfonio, arsonio o estibonio y de los cationes ternarios de sulfonio.

- 20 Como cationes de metal alcalino(térreo) se mencionan en este caso: el catión litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio y bario, preferentemente los cationes de metal alcalino mencionados, de manera especialmente preferente el catión sodio y el catión potasio.

De manera preferente se tienen en cuenta como cationes B aquéllos de fórmula (IV)



- 25 en la que Q^1 representa N, P, As o Sb y R^6 , R^7 , R^8 y R^9 independientemente entre sí son alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ de cadena lineal o ramificado o aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ y uno de los restos $\text{R}^6\text{-R}^9$ puede ser también fenilo. De manera especialmente preferente es B un catión de fórmula (V)



- 30 en la que Q^2 representa N o P, preferentemente representa N.

- 35 De manera muy especialmente preferente, en el contexto de fórmulas (IV) o (V) en el lugar de los restos R^6 , R^7 , R^8 y R^9 aparecen los restos R^{16} , R^{17} , R^{18} o R^{19} , que independientemente entre sí significan alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ de cadena lineal o ramificado o aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ y uno de los restos R^{16} a R^{19} puede ser también fenilo. Además, de manera muy especialmente preferente en el lugar de los restos R^{16} , R^{17} , R^{18} o R^{19} aparecen los restos R^{26} , R^{27} , R^{28} o R^{29} , que independientemente entre sí significan alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ o bencilo y uno de los restos R^{26} a R^{29} puede ser también fenilo.

Alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ de cadena lineal o ramificado es por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, hexilo, octilo, dodecilo, hexadecilo u octadecilo. El alquilo preferente tiene 1-12 átomos de C, el alquilo especialmente

preferente tiene 1-8 átomos de C.

Aralquilo C₇-C₁₂ es por ejemplo bencilo, feniletilo, fenilpropilo, naftilmetilo o naftil-etilo; el aralquilo preferente es bencilo o feniletilo, el aralquilo muy especialmente preferente es bencilo.

Ariilo C₆-C₁₂ es por ejemplo fenilo, naftilo o bifenilo, preferentemente fenilo.

- 5 El anión Y en el catalizador de fórmula (IV) es un ion haluro, tal como fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro, preferentemente bromuro o yoduro, de manera especialmente preferente yoduro. Sin embargo puede tener también el significado de otros aniones mencionados en X, cuando en el caso concreto el anión X es bromuro o yoduro.

- 10 El catalizador bifuncional de fórmula (IV) se usa en una cantidad del 0,005-5 % en peso, preferentemente del 0,01-3 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,01-1 % en peso, con respecto a toda la mezcla de transesterificación.

El procedimiento para la preparación de carbonato de dialquilo a partir de carbonato de alquileo y alcohol alquílico puede realizarse de manera continua o discontinua. Se prefiere un modo de realización continuo.

- 15 La reacción de alcohol alquílico y carbonato de alquileo para dar carbonato de dialquilo y alquilenglicol puede realizarse en aparatos de distinto tipo columnas, reactores tubulares, reactores con columnas incorporadas etc. en corriente directa o contracorriente. Preferentemente se realiza la reacción en una o varias columnas en contracorriente, a continuación denominadas columnas de transesterificación.

- 20 En el procedimiento se usan el (los) compuesto(s) de carbonato de alquileo cíclico(s) y el o los alcoholes alquílicos preferentemente en la proporción de 1 : 0,1 a 1 : 40, de manera especialmente preferente de 1 : 1,0 a 1 : 30, de manera muy especialmente preferente de 1 : 2,0 a 1 : 20. A este respecto, la proporción molar indicada no considera la realimentación de compuesto de carbonato de alquileo cíclico o alcohol en la columna de transesterificación a través de uno o varios condensadores de cabeza o uno o varios evaporadores de fondo dado el caso existentes.

- 25 El catalizador se introduce preferentemente junto con el flujo que contiene el carbonato de alquileo cíclico en forma disuelta o suspendida en la columna de transesterificación a través de un sitio de introducción que está dispuesto por encima de los sitios de introducción del alcohol alquílico en la columna. Como alternativa puede dosificarse el catalizador también por separado por ejemplo en el alcohol alquílico, en el alquilenglicol o en un disolvente inerte adecuado. En el caso del uso de catalizadores heterogéneos pueden usarse éstos en mezcla con cuerpos llenadores, en forma adecuada en lugar de cuerpos llenadores o como apilamiento sobre platos de columna posiblemente incorporados.

- 30 La reacción de carbonato de alquileo y alcohol alquílico para dar carbonato de dialquilo y alquilenglicol tiene lugar casi completamente en la columna de transesterificación. En formas de realización preferentes del procedimiento para la preparación de carbonato de dialquilo puede someterse el flujo de líquido tomado en el fondo de esta columna de transesterificación (dado el caso tras concentración) en una o varias etapas adicionales a otra reacción y/o purificación. Preferentemente pueden realizarse algunas o todas tales etapas adicionales en una o varias columnas adicionales o en otros aparatos adecuados para la purificación, tales como evaporadores moleculares por gravedad o evaporadores de capa delgada.

Como columna de transesterificación o dado el caso segunda columna u otras columnas se tienen en cuenta columnas conocidas por el experto. Éstas son por ejemplo columnas de destilación o de rectificación, preferentemente columnas de destilación reactiva o columnas de rectificación reactiva.

- 40 La columna de transesterificación contiene preferentemente 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. Cada una de las dos secciones presenta independientemente entre sí de manera preferente respectivamente de 0 a 30, preferentemente de 0,1 a 30 etapas teóricas.

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

- 45 La columna de transesterificación puede estar equipada además preferentemente con uno o varios evaporadores de fondo. En la realización de la columna de transesterificación con una parte de desviación se usa preferentemente de manera adicional un evaporador de fondo que evapora total o parcialmente el líquido que sale de la parte de desviación. Este flujo de líquido evaporado total o parcialmente se realimenta total o parcialmente de nuevo en la columna de transesterificación. En el caso de una forma de realización sin parte de desviación se evapora total o parcialmente en un evaporador de fondo usado dado el caso el líquido que sale de la zona de reacción y se realimenta total o parcialmente de nuevo en la columna de transesterificación.

La o las partes de refuerzo pueden alojarse, en formas de realización preferentes, junto con la o las partes de reacción y dado el caso al menos una parte de desviación en la columna de transesterificación. A este respecto, la mezcla en forma de vapor que sale de la o las zonas de reacción se conduce desde abajo en una sección inferior de

la parte de concentración o dado el caso la parte de concentración inferior, teniendo lugar un empobrecimiento del carbonato de alquileno o alquilenglicol.

5 Por debajo de la zona de reacción y de una parte de desviación dado el caso existente se obtiene una mezcla que contiene alquilenglicol, carbonato de alquileno en exceso o que no ha reaccionado, alcohol alquílico, carbonato de dialquilo, catalizadores de transesterificación 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 de bajo punto de ebullición, tales como por ejemplo carbonato de dialquilo y alcohol, formándose en presencia del catalizador de transesterificación posiblemente más carbonato de dialquilo y alquilenglicol sin embargo también dialquilenglicol y otros compuestos de alto punto de ebullición. La energía necesaria para ello se alimenta preferentemente a través de uno o varios evaporadores.

10 En todas las secciones de la columna de transesterificación, es decir tanto en la parte de concentración y dado el caso 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 presentan 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.

15 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 transesterificación 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 %, 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 dado el caso y de la o las partes de concentración puede realizarse por el experto.

20 La temperatura de la(s) zona(s) de reacción se encuentra preferentemente en el intervalo de 20 °C a 200 °C, de manera especialmente preferente de 40 °C a 180 °C, de manera muy especialmente preferente de 50 °C a 160 °C. 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 20 kPa a 2000 kPa, de manera especialmente preferente de 30 kPa a 1000 kPa, de manera muy especialmente preferente de 40 kPa a 50 kPa. En el caso de las indicaciones de presión expuestas anteriormente y a continuación se trata (siempre que no se mencione explícitamente lo contrario) de indicaciones de presión absoluta.

25 Preferentemente, la mezcla de vapor que contiene carbonato de dialquilo y alcohol alquílico extraída en la cabeza de la columna de transesterificación en el procedimiento para la preparación del carbonato de dialquilo se alimenta tras la condensación en la cabeza de la columna de transesterificación 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 alquílico se realiza preferentemente de manera destilativa en una o varias columnas de destilación o en una combinación de destilación y separación con membrana, a continuación designado como procedimiento híbrido (véase por ejemplo los documentos US-4.162.200 A, EP 581 115 B1, EP 592 883 B1 y WO 2007/096343A1).

35 Si el alcohol alquílico y el carbonato de dialquilo forman un azeótropo (por ejemplo metanol y carbonato de dimetilo), entonces puede usarse también un procedimiento de dos etapas tal como por ejemplo un procedimiento de dos presiones, una destilación extractiva, una destilación heteroazeotrópica con un agente arrastrador de bajo punto de ebullición o un procedimiento híbrido. De manera especialmente preferente se usa el procedimiento de dos presiones o un procedimiento híbrido.

40 De manera muy especialmente preferente se realiza la separación del carbonato de dialquilo y del alcohol alquílico (incluso en el caso de que el carbonato de dialquilo y el alcohol alquílico formen un azeótropo) en una columna de destilación individual. Esta columna de destilación se hace funcionar a una presión que es más alta que la de la(s) columna(s) de transesterificación. La presión de funcionamiento de la columna de destilación se encuentra en el intervalo de 100 kPa a 5000 kPa, preferentemente entre 200 kPa y 2000 kPa. En el fondo de la columna de

destilación se extrae el carbonato de dialquilo casi puro y en la cabeza una mezcla de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico. Esta mezcla se alimenta a la o las columnas de transesterificación total o parcialmente. Si el procedimiento para la preparación de carbonato de dialquilo se acopla con un procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo que se forma mediante transesterificación de este carbonato de dialquilo con un compuesto de hidroxilo aromático, entonces puede alimentarse una parte de la mezcla de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico, que se extrae en la cabeza de la columna de destilación, a una correspondiente etapa de procesamiento para alcohol alquílico y carbonato de dialquilo en la etapa de procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo.

En una realización especialmente preferente, si el carbonato de dialquilo y el alcohol alquílico forman un azeótropo, esta etapa de procesamiento es un procedimiento de dos presiones. Tales procedimientos se conocen por el experto básicamente (véase por ejemplo Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, vol. 10, capítulo 6.4. y 6.5.; Chemie Ingenieur Technik (67) 11 / 95).

Si el alcohol alquílico 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 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 alquílico. Se obtiene como producto de fondo de esta segunda u otras columnas de destilación el alcohol alquílico 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.

La presión de funcionamiento de la segunda columna de destilación, denominada 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.

En el fondo de la columna de transesterificación se extrae una mezcla que contiene esencialmente alquilenglicol y en cantidades bajas alcohol alquílico, carbonato de dialquilo, carbonato de alquileo y compuestos de alto punto de ebullición (tales como por ejemplo dialquilenglicol). Si se usa un catalizador homogéneo, entonces éste está contenido igualmente en esta mezcla. Esta mezcla se alimenta a otro procesamiento para purificar alquilenglicol, para descargar del procedimiento en gran parte componentes indeseados y para realimentar total o parcialmente el catalizador homogéneo usado dado el caso o para eliminarlo completamente del procedimiento.

El carbonato de alquileo aún contenido dado el caso en la mezcla puede reaccionar con agua en presencia del catalizador homogéneo dado el caso aún existente o en presencia de un catalizador heterogéneo para dar alquilenglicol (por ejemplo, el documento EP 889025). Además existe también la posibilidad de hacer reaccionar carbonato de alquileo con alquilenglicol para dar dialquilenglicol y dióxido de carbono (por ejemplo, el documento EP 1174406). Preferentemente se realizan estas reacciones en columnas. La reacción para dar dialquilenglicol tiene lugar de manera subordinada ya a las temperaturas moderadas, a las que se realiza la transesterificación en la columna de transesterificación y puede concentrarse mediante elección adecuada (aumento) de la temperatura y tiempo de permanencia en los aparatos, a los que se alimenta el fondo de la columna de transesterificación.

Preferentemente no se fuerza la otra reacción del carbonato de alquileo. Tras la separación preferentemente destilativa de los componentes de bajo punto de ebullición se separa del flujo de producto que queda una mezcla que esencialmente está compuesta de alquilenglicol y carbonato de alquileo y ésta se alimenta a la etapa de la carbonilación oxidativa (etapa e)).

También la preparación de carbonato de alquileo cíclico a partir de óxido de alquileo y dióxido de carbono en la etapa (a) se conoce y se ha descrito múltiples veces.

Los óxidos de alquileo usados en el contexto de la invención son óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, preferentemente óxido de etileno y óxido de propileno, de manera especialmente preferente óxido de etileno.

Como catalizadores para la transesterificación de óxidos de alquileo con dióxido de carbono pueden usarse prácticamente todos los propuestos anteriormente, tales como bromuros y yoduros alcalinos y alcalinotérreos, guanidinas y sus bromhidratos o yodhidratos, bromuros y yoduros de tetraalquilamonio, bromuros y yoduros de fosfonio, haluros de piridinio, haluros de sulfonio, estibonio y arsonio, haluros de cinc y plomo, compuestos de alquilestaño o mezclas de haluros alcalinos con haluros de dos iones metálicos divalentes. De manera preferente se usan como catalizadores: bromuros y yoduros alcalinos, bromuros y yoduros de tetraalquilamonio, haluros de fosfonio, haluros de guanidinio y mezclas de haluros alcalinos con haluros de metales divalentes, tales como por ejemplo haluros de cinc.

Se prefiere la realización en un modo de procedimiento adiabático, tal como se describe por ejemplo en el documento EP 546 428 A1, en un reactor de columna de burbujeo del documento EP 628 553 A1.

5 El procedimiento se realiza en el intervalo de temperatura de 110 °C a 200 °C, preferentemente de 110 °C a 190 °C, de manera especialmente preferente de 110 °C a 180 °C. La presión para el procedimiento de acuerdo con la invención asciende a de 200 kPa a 20.000 kPa, preferentemente de 500 kPa a 8.000 kPa, de manera especialmente preferente de 800 a 6.000 kPa.

El alquilenglicol separado en la etapa d) y dado el caso purificado se somete a una carbonilación oxidativa en presencia de monóxido de carbono (etapa (e)) y se hace reaccionar para dar carbonato de alquileo.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza preferentemente tal como sigue: la mezcla de reacción se calienta hasta la temperatura de reacción deseada y se inicia la reacción, introduciéndose una mezcla de gases de monóxido de carbono/oxígeno en la solución de reacción. Las etapas pueden realizarse también en orden inverso.

15 La composición de la mezcla de gas puede seleccionarse de manera discrecional en amplios límites. En lugar de oxígeno puede usarse una mezcla de gases que contiene oxígeno, tal como por ejemplo también aire, o la mezcla de gases puede diluirse dado el caso con un gas inerte tal como nitrógeno, argón o dióxido de carbono. La proporción de monóxido de carbono, oxígeno y gas inerte se encuentra preferentemente fuera del intervalo explosivo. En general se usa una proporción molar de CO/O₂ de 100:1 a 0,01:1, preferentemente de 50:1 a 0,1:1, de manera especialmente preferente de 8:1 a 1:1. Con el uso de gases inertes, la proporción de presión parcial de los gases activos con respecto al gas inerte asciende a de 98:2 a 2:98, preferentemente de 95:5 a 20:80, de manera especialmente preferente de 95:5 a 50:50.

20 Los gases de reacción se introducen en el líquido que se encuentra en el reactor. Para el mejor mezclado y dispersión de los gases de reacción en el reactor puede agitarse mecánicamente en una forma de realización preferente. Como tipo de reactor son adecuados recipientes agitadores, autoclaves agitadores o reactores de burbujeo o columnas de burbujeo que pueden calentarse de manera conveniente y en caso deseado pueden dotarse adicionalmente de un dispositivo agitador.

25 El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse en un intervalo amplio de presión y temperatura. En general puede encontrarse la temperatura en el intervalo de 0 °C a 200 °C, preferentemente de 60 °C a 150 °C, de manera especialmente preferente de 80 °C a 120 °C. La reacción se realiza de manera conveniente con presión elevada, en general a una presión de 100 kPa a 20.000 kPa, preferentemente de 500 kPa a 10.000 kPa, de manera especialmente preferente de 1.000 kPa a 3.000 kPa.

30 La reacción se realiza en una forma de realización preferente de manera conveniente usando el mismo diol, poliol o carbonato como disolvente. En una forma de realización alternativa o usando glicoles sólidos puede diluirse el glicol con un disolvente inerte o puede disolverse en un disolvente inerte. Los disolventes inertes adecuados son hidrocarburos alifáticos, aromáticos o halogenados, éteres, ésteres o carbonatos. Los disolventes preferentes son clorobenceno, diclorobenceno, tolueno, xileno, DMF, dimetilacetamida, tetrahidrofurano, NMP, DME, acetato de etilo, carbonato de etileno o carbonato de propileno.

35 La reacción puede realizarse de manera continua o discontinua. En el modo de funcionamiento continuo preferente se usan los gases de reacción por regla general en exceso y el gas que no ha reaccionado se conduce al circuito.

40 Como catalizador redox se usa al menos un metal noble, seleccionado de paladio, rodio, iridio y platino en la forma elemental o como sus compuestos iónicos o no iónicos. Preferentemente se usa el metal noble como compuesto soluble en la mezcla de reacción. Son especialmente adecuados por ejemplo las sales o los compuestos organometálicos de paladio en el estado de oxidación II, rodio en el estado de oxidación I o III, iridio en el estado de oxidación I o III o platino en el estado de oxidación II. Los metales nobles pueden usarse sin embargo también en otro estado de oxidación y como metal finamente disperso con soporte o sin soporte. De manera especialmente preferente se usa como metal noble paladio, pudiéndose encontrar o bien de manera elemental o como compuesto.

45 Si se usan sales, entonces son adecuados todos los aniones como contraion que sean estables en las condiciones de reacción y estén coordinados sólo débilmente en el ion metálico. Los ejemplos de tales sales son los sulfatos, sulfonatos, cloruros, bromuros, acetatos y tricloroacetatos de los metales nobles mencionados anteriormente.

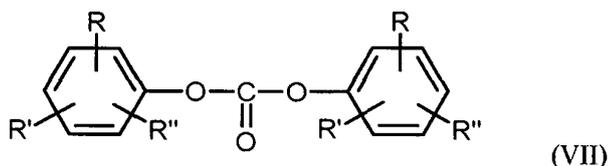
Como cocatalizador redoxactivo se usa al menos un compuesto seleccionado de compuestos de manganeso, cobalto o cobre, en una proporción en peso de compuesto catalizador con respecto a sustancia redoxactiva de 1:1 a 1:100, preferentemente de 1:2 a 1:30. Los ejemplos de compuestos de manganeso, cobalto o cobre de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención son sus óxidos, sulfatos, haluros, acetilacetatos o carboxilatos.

Adicionalmente pueden usarse una base, fuentes de bromuro, sales cuaternarias, distintas quinonas o hidroquinonas y agentes secantes. Además pueden estar presentes otras sustancias redoxactiva, tales como quinonas, yoduros alcalinos o alcalinotérreos, en una proporción en peso de compuesto catalizador con respecto a sustancia redoxactiva de 1:1 a 1:100, preferentemente de 1:2 a 1:30. Los ejemplos de quinonas son benzoquinona, naftoquinona y antraquinona, así como sus productos de sustitución.

55

Como otros coadyuvantes pueden usarse sales de onio, tales como sales de amonio, de fosfonio o de sulfonio, compuestos de plomo, tales como plomoalquilos u óxidos de plomo, polímeros, tales como polivinilpirrolidona, haluros de alquilo, tal como dibrometano, en una proporción en peso de compuesto catalizador con respecto a coadyuvante de 1:1 a 1:10.000, preferentemente de 1:10 a 1:1000. De manera especialmente preferente se usan bromuro de potasio o los bromuros de los compuestos de amonio o fosfonio en una proporción en peso de compuesto catalizador con respecto a coadyuvante de 1:1 a 1:10.000, preferentemente de 1:10 a 1:1000.

Los carbonatos de diarilo preparados en el contexto de la invención en la etapa (h) e (i) son preferentemente aquéllos de fórmula general (VII)



en la que R, R' y R'' representan independientemente entre sí H, alquilo C₁-C₃₄ lineal o ramificado, dado el caso 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 (VII). R puede significar también -COO-R''', pudiendo ser R''' H, alquilo C₁-C₃₄ dado el caso 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 (VII). De manera muy especialmente preferente R, R' y R'' representan H.

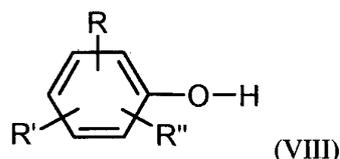
Los carbonatos de diarilo de fórmula general (VII) son por ejemplo: carbonato de difenilo, carbonatos de metilfenilfenilo y carbonatos de di-(metilfenilo), también como mezcla, pudiendo ser arbitraria la posición del grupo metilo en los anillos de fenilo, así como carbonatos de dimetilfenil-fenilo y carbonatos de di-(dimetilfenilo), también como mezcla, pudiendo ser arbitraria la posición de los grupos metilo en los anillos de fenilo, carbonatos de clorofenil-fenilo y carbonatos de di-(clorofenilo), pudiendo ser arbitraria 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].

Se prefiere especialmente carbonato de difenilo.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se usa(n) el (los) compuesto(s) de hidroxilo aromático(s) y el o los carbonatos de dialquilo preferentemente en la proporción molar 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 molar indicada no considera la realimentación del compuesto de hidroxilo aromático o carbonato de dialquilo en la columna de reacción a través de uno o varios condensadores de cabeza o uno o varios evaporadores de fondo posiblemente existentes.

El (los) compuesto(s) de hidroxilo aromático(s) adecuado(s) en el contexto de la invención (monofenoles) que se usan en la etapa (h) son preferentemente aquéllos de fórmula general (VIII)



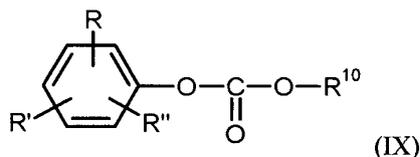
en la que R, R' y R'' independientemente entre sí pueden tener el significado mencionado para la fórmula general (VII).

5 Tales monofenoles 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-feniletil)-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 monofenoles preferentes son fenol, 4-terc-butilfenol, bifenil-4-ol y 4-(1-metil-1-feniletil)-fenol.

Se prefiere especialmente fenol.

15 Los carbonatos de alquilarilo obtenidos en el contexto de la invención en la etapa (h) como productos intermedios son preferentemente aquéllos de fórmula general (IX)



en la que R, R' y R'' pueden tener el significado mencionado para la fórmula general (VII) y R¹⁰ puede tener el significado mencionado para la fórmula general (II).

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

25 Como catalizadores para la transesterificación de carbonatos de dialquilo y/o carbonatos de alquilarilo con monofenoles pueden mencionarse hidróxidos alcalinos, ácidos de Lewis del grupo de los haluros metálicos (documento DE-OS 2 528 412), compuestos de organoestaño (documentos EP 879 A1, EP 880 A1, DE-OS 3 445 552, EP 338 760 A1), compuestos de plomo (documento JP 57/176 932), catalizadores de ácido de Lewis/ácido protónico (documento DE-OS 3 445 553).

30 El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de los carbonatos de diarilo en la etapa (h) e (i) se realiza en al menos dos columnas de reacción.

Como primera y segunda columna de reacción o dado el caso 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.

35 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 interior.

40 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 varios flujos que contienen el compuesto de hidroxilo aromático y dado el caso 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 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 R^4 -OH o R^5 -OH, teniendo R^4 y R^5 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 tal, 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.

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 de la parte de desviación. Este flujo de líquido evaporado total o parcialmente se realimenta total o parcialmente de nuevo en 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 dado el caso el líquido que se descarga de la zona de reacción y se realimenta total o parcialmente de nuevo en la primera columna de reacción.

Además preferentemente, la primera columna de reacción puede presentar en la zona de la parte de desviación y/o de la zona de reacción uno o varios calentadores intermedios o evaporadores intermedios.

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 dado el caso 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 dado el caso 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 dado el caso la parte de concentración inferior se conduce en 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 dado el caso 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 dado el caso 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 a través de uno o varios evaporadores.

En todas las secciones de la primera columna de reacción así como también de las columnas descritas a continuación, es decir tanto en la parte de concentración y/o dado el caso la parte de desviación y/o en la zona de reacción, pueden usarse cuerpos llenadores o empaquetaduras ordenadas para la obtención de la respectiva potencia de separación. 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 presentan 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.

25 Una sección en el contexto de la invención se caracteriza porque por debajo y/o por encima de esta sección se encuentra un sitio de alimentación y/o de extracción. En el uso de apilamientos de cuerpos llenadores y/o empaquetaduras estructuradas puede subdividirse una sección en varias secciones cuando la sección presenta más de 4, preferentemente más de 10 y de manera especialmente preferente más de 15 etapas teóricas.

30 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 de la primera columna 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 %, 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 dado el caso y de la o las partes de concentración puede realizarse por el experto.

40 En la primera columna de reacción, el diámetro de la columna en el área de la zona de reacción depende sin embargo sólo con limitaciones del caudal de gas. Éste se ve influido además por el volumen de retención que va a realizarse.

Con el uso de platos de tiempo de permanencia debería ascender el nivel del líquido sobre los platos a preferentemente de 50 mm a 1000 mm, de manera especialmente preferente de 100 mm a 500 mm y de manera muy especialmente preferente de 100 mm a 250 mm, para limitar la pérdida de presión de las columnas hasta una medida razonable. La pérdida de presión de la columna debería ascender preferentemente a menos del 50 %, de manera especialmente preferente menos del 30 % y de manera muy especialmente preferente menos del 25 % de la presión de cabeza.

50 Entre estas condiciones secundarias se encuentra el factor F en la columna preferentemente entre 0,05 y 2,5, preferentemente de 0,05 a 1,5 y de manera especialmente preferente entre 0,08 y 1 Pa^{0.5}. El nivel de los platos puede ascender preferentemente a de 250 mm a 1500 mm, de manera especialmente preferente de 300 mm a 1000 mm y de manera muy especialmente preferente de 500 mm a 1000 mm. El factor F es una medida de la carga hidrodinámica por parte del gas de la columna y se calcula tal como sigue:

$$\text{Factor F} = \text{densidad del gas}^{1/2} \bullet \text{Velocidad del gas}$$

55 El experto conoce un diseño de columna adecuado de las restantes columnas de destilación y/o de reacción usadas en el procedimiento, que comprende tanto la determinación de la altura de la columna, el diámetro de columna, la elección de las instalaciones de columna como también el dimensionamiento de las conducciones de alimentación y

de extracción y éste puede deducirse de la bibliografía especializada (por ejemplo Distillation Design, Henry Z. Kister, Mc Gra Hill; Distillation Operation, Henry Z. Kister, Mc Gra Hill; Perry's Chemical Engineering Handbook; Perry & Green).

5 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 adición 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 2.000 kPa (absolutos), de manera especialmente preferente de 80 kPa a 1.500 kPa (absolutos), de manera muy especialmente preferente de 90 kPa a 1.000 kPa (absolutos).

15 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 AlX_3 , TiX_3 , UX_4 , TiX_4 , VOX_3 , VX_5 , ZnX_2 , FeX_3 , PbX_2 y SnX_4 , en los que X representa restos halógeno, acetoxilo, alcoxilo o ariloxilo (documento DE-OS 2 58 412). Los catalizadores que pueden usarse de acuerdo con la invención especialmente preferentes 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, tetradodecilo 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.

25 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 trimilestaño, benzoato de triilestaño, acetato de tributilestaño, acetato de trifenilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, adipinato de dibutilestaño, dibutildimetoxiestaño, glicolato de dimetilestaño, dibutildietoxiestaño, hidróxido de triilestaño, 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)] (documento DE-OS 34 45 552), 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).

50 Como otros catalizadores que pueden usarse de acuerdo con la invención se tienen en cuenta compuestos de plomo, dado el caso 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).

55 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 m²/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 punto de ebullición del carbonato de alquilarilo y por encima del punto de ebullición 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 igualmente en aquellas condiciones de reflujo descritas para la primera columna de reacción.

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.

5 Además preferentemente, la segunda columna de reacción puede presentar en la zona de la parte de desviación y/o de la zona de reacción uno o varios calentadores intermedios o evaporadores intermedios.

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.

10 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.

15 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 una 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.

20 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.

25 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.

30 Por debajo de la zona de reacción y de una parte de desviación dado el caso 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 durante la reacción o contenidos ya en los productos de partida. En el contexto de la invención ha de entenderse por compuestos secundarios de alto punto de ebullición aquéllos con un punto de ebullición por encima del punto de ebullición del carbonato de alquilarilo. Tales compuestos secundarios de alto punto de ebullición pueden subdividirse aún en aquéllos cuyo punto de ebullición se encuentra entre el punto de ebullición del carbonato de alquilarilo y el punto de ebullición del carbonato de diarilo (compuestos de alto punto de ebullición), y aquéllos cuyo punto de ebullición se encuentra por encima del punto de ebullición del carbonato de diarilo (compuestos de elevado punto de ebullición).

40 En todas las secciones de la segunda columna de reacción, es decir tanto en la parte de concentración y dado el caso la parte de desviación como en la zona de reacción pueden usarse los cuerpos llenadores o las empaquetaduras ordenadas mencionados ya anteriormente para la primera columna de reacción.

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

45 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.

50 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 adición 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 2.000 kPa (absolutos), de manera especialmente preferente de 10 kPa a 1.000 kPa (absolutos), de manera muy especialmente preferente de 10 kPa a 200 kPa (absolutos).

55

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.

5 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 posiblemente incorporados.

10 En el procedimiento de acuerdo con la invención, durante la transesterificación y/o desproporcionamiento en la primera columna de reacción y/o la o las otras columnas de reacción se producen flujos que contienen alcohol alquílico (alcohol de reacción) formado durante la reacción así como 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.

15 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, a continuación denominada(s) como columna(s) de separación-destilación. De manera especialmente preferente se alimenta el carbonato de dialquilo separado a este respecto dado el caso tras purificación posterior de nuevo a la primera columna de reacción.

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

25 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 arrastrador 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.

30 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 separación-destilación individual.

35 Si el alcohol de reacción y el carbonato de dialquilo forman un azeótropo, entonces el destilado de una primera columna de separación-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 separación-destilación que funciona a una presión de funcionamiento que se encuentra por debajo de la presión de funcionamiento 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 separación-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 separación-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 separación-destilación.

40 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 primera columna de separación-destilación (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 separación-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.

5 Con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden obtenerse preferentemente carbonatos de diarilo con una pureza de, es decir un contenido de carbonato de diarilo puro del 99 % al 100 % en peso, de manera especialmente preferente del 99,5 % al 100 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 99,9 % al 100 % en peso, con respecto al peso total del carbonato de diarilo purificado.

10 El carbonato de diarilo extraído en el flujo lateral de la primera columna de destilación de carbonato de diarilo puede extraerse en forma líquida o en forma de vapor. Preferentemente se extrae el carbonato de diarilo extraído en el flujo lateral de la primera columna de destilación de carbonato de diarilo en forma de vapor. En formas de realización preferentes puede preferirse sin embargo la extracción líquida del carbonato de diarilo en el flujo lateral en particular debido a circunstancias constructivas.

15 Las columnas de pared separadora las conoce el experto y se describen por ejemplo en los documentos DE-A 33 02 525 o DE-A 199 14966.

20 En la etapa de procedimiento (f) se obtiene un flujo que contiene catalizador, que se alimenta total o parcialmente dado el caso tras purificación posterior de nuevo en el procedimiento, preferentemente en la etapa de procedimiento (e). Debido a ello pueden evitarse tanto pérdidas de catalizadores caros como también pérdidas de carbonato de diarilo deseado y con ello que pueden configurarse procedimientos de acuerdo con la invención adicionalmente de manera más rentable.

La figura 1 muestra un procedimiento integrado para la preparación de policarbonato y realimentación del etilenglicol producido y del fenol

25 **La figura 2** muestra una forma de realización del procedimiento para la preparación de carbonato de dialquilo a partir de carbonato de alquileno.

La figura 3 describe una forma de realización del procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo a partir de carbonato de dialquilo.

La figura 4 describe una forma de realización de la destilación de carbonato de diarilo

En la figura 3 y figura 4 tienen los número de referencia los siguientes significados:

30	K_1	columna de reacción de carbonato de alquilarilo (primera columna de reacción)
	K_1C_{1-N}	condensador(es) de cabeza 1 a N de K_1
	K_1E_{1-N}	evaporador 1 a N de K_1
	K_1IC_{1-N}	condensador(es) intermedio(s) 1 a N de K_1
	K_1VT_1	parte de concentración inferior de K_1
35	K_1VT_N	parte de concentración superior de K_1
	K_1W_1	precalentador/evaporador/sobrecalentador de K_1 para flujo que contiene carbonato de dialquilo
	K_1W_2	precalentador/evaporador de K_1 para flujo de productos de partida con compuesto de hidroxilo aromático
	K_1RZ	zona de reacción de K_1
40	K_1AT	parte de desviación de K_1
	$K_1E_RZ_{1-N}$	evaporador intermedio 1 a N en el área de la zona de reacción de K_1
	K_2	columna de reacción de carbonato de diarilo (segunda columna de reacción)
	K_2C_{1-N}	condensador(es) de cabeza 1 a N de K_2
45	K_2C_{N+1}	condensador para el flujo de vapores desprendidos residuales de K_2C_{1-N} que contiene compuestos secundarios de punto de ebullición medio
	K_2E_{1-N}	evaporadores 1 a N de K_2
	K_2VT	parte de concentración de K_2
	K_2AT	parte de desviación y zona de reacción de K_2
	$K_2E_AT_{1-N}$	evaporador intermedio 1 - N en la parte de desviación de K_2
50	K_3	columna de destilación fina de carbonato de diarilo (primera columna de destilación de carbonato de diarilo)
	K_3C_{1-N}	condensador(es) de cabeza dado el caso de varias etapas 1 a N de K_3
	K_3E_{1-N}	evaporadores dado el caso de varias etapas 1 a N de K_3
55	K_3E_{N+1}	evaporadores adicionales para la concentración del flujo de producto de fondo no realimentado en el procedimiento del fondo de la columna K_3 y/o de los/del evaporadores/evaporador de columna K_3E_{1-N}
	K_3SC_{1-N}	condensador(es) dado el caso de varias etapas 1 a N para flujo lateral en forma de vapor de K_3
	K_3VT_1	parte de concentración superior de K_3

	K ₃ VT ₂	parte de concentración inferior de K ₃
	K ₃ AT ₁	parte de desviación superior de K ₃
	K ₃ AT ₂	parte de desviación inferior de K ₃
	K ₃ T	pared separadora de K ₃
5	K ₃ TLO	parte de concentración en el lado de alimentación de la pared separadora de K ₃
	K ₃ TLU	parte de desviación en el lado de alimentación de la pared separadora de K ₃
	K ₃ TRU	parte de concentración en el lado de extracción de la pared separadora de K ₃
	K ₃ TRO	parte de desviación en el lado de extracción de la pared separadora de K ₃
10	K ₄	columna de flujo lateral de carbonato de diarilo (segunda columna de destilación de carbonato de diarilo)
	K ₄ C _{1-N}	condensador(es) de cabeza dado el caso de varias etapas 1 a N de K ₄
	K ₄ VT	parte de concentración de K ₄
	K ₄ AT	parte de desviación de K ₄
	K ₄ E _{1-N}	evaporadores dado el caso de varias etapas 1 a N de K ₄
15	Además se mencionan en las figuras 3 y 4 los siguientes flujos de sustancia	
	101	flujo de entrada de producto de partida que contiene carbonato de dialquilo
	102	flujo de entrada de producto de partida que contiene compuesto de hidroxilo aromático
	103	destilado de K ₂
	104	destilado de K ₁
20	105	flujo que contiene carbonato de dialquilo y alcohol de reacción
	106	producto de fondo de K ₁
	107	purga de calentador intermedio
	108	producto de fondo de K ₂
	109	flujo que contiene carbonato de alquilarilo y compuesto de hidroxilo aromático
25	111	flujo que contiene carbonato de dialquilo
	115	flujo que contiene carbonato de dialquilo para K ₁
	116	flujo que contiene compuesto de hidroxilo aromático para K ₁
	117	flujo que contiene carbonato de dialquilo tras evaporación
	118	flujo con compuesto de hidroxilo aromático tras calentamiento
30	119	flujo de vapor en la cabeza de K ₁
	120	descarga líquida de la parte de desviación de K ₁
	121	mezcla de vapor-líquido del evaporador de fondo de K ₁
	122	mezcla de vapor de la parte de concentración inferior de K ₁
	123	condensado del o de los condensadores intermedios de K ₁
35	124	descarga de la mezcla de líquidos de la parte de concentración superior de K ₁
	125	reflujo de K ₁
	126	mezcla de vapor residual de la condensación de K ₁
	127	flujo de vapor en la cabeza de K ₁
40	128	descarga de la mezcla de líquido de la zona de reacción o dado el caso parte de desviación de K ₂
	129	mezcla de vapor-líquido del evaporador de fondo de K ₂
	130	reflujo de K ₂
	138	flujo que contiene compuestos secundarios de punto de ebullición medio
	150	flujo que contiene compuesto de hidroxilo aromático y catalizador
45	151	flujo que contiene carbonato de diarilo con alta pureza
	152	flujo que contiene compuestos secundarios de alto punto de ebullición y catalizador
	153	flujo que contiene compuestos secundarios de punto de ebullición medio
	154	flujo que contiene compuestos secundarios de alto punto de ebullición y catalizador para la eliminación de residuos
	155	flujo que contiene compuestos secundarios de alto punto de ebullición y catalizador
50	156	flujo de vapores desprendidos que contiene carbonato de diarilo para K ₃
	157	flujo de vapores desprendidos que contiene carbonato de diarilo para K ₄
	158	flujo de vapores desprendidos de K ₃
	159	flujo de vapor residual tras condensación en K ₃ C _{1-N}
	160	reflujo de K ₃
55	161	producto de fondo de K ₄
	162	flujo de vapores desprendidos de K ₄
	163	reflujo de K ₄
	164	descarga de líquido de la parte de desviación inferior de K ₃
	166	flujo de vapores desprendidos residuales tras condensación en K ₄ C _{1-N}
60	167	flujo de purga del producto de fondo de K ₄
	169	flujo de vapores desprendidos desde la parte de desviación de K ₃ hacia el lado de alimentación (realización como columna de pared separadora)

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

como limitación.

Ejemplos

Los ejemplos describirán el procedimiento de acuerdo con la invención por medio de la realimentación del etilenglicol que se produce durante la preparación de carbonato de dimetilo para dar carbonato de etileno, su reacción con metanol para dar carbonato de dimetilo que puede usarse en el procedimiento de preparación de carbonato de difenilo (procedimiento de DPC) con fenol con realimentación del fenol formado durante la preparación de policarbonato en la preparación de carbonato de difenilo (figura 1).

Ejemplo 1

1) Preparación de carbonato de etileno a partir de dióxido de carbono y óxido de etileno

En un tubo que se encuentra de manera vertical de 100 cm de longitud y 3 cm de diámetro que está dotado de un revestimiento de calentamiento con aceite y en el extremo inferior de una frita de introducción de gas, se introdujeron 700 partes en peso de carbonato de etileno que contiene disueltos 1,3 partes en peso de bromuro de cinc y 2,5 partes en peso de yoduro de potasio como catalizadores y se calentaron previamente hasta 120 °C. A esta temperatura se introdujeron en 4 h 74 partes en peso de óxido de etileno y 82 partes en peso de dióxido de carbono como mezcla de gases de manera uniforme por la frita de base. La mezcla de gases se absorbió en gran parte. Tras el final de la introducción de gases se purgó la mezcla en un matraz y se pesó. El aumento de peso que puede pesarse de ese modo ascendía a 146 partes en peso. Esto corresponde considerando la pérdida por decantación a una conversión casi cuantitativa del óxido de etileno. El análisis mediante cromatografía de gases del producto final dio como resultado que no se formó ningún producto secundario. A continuación se separaron de esta mezcla de reacción, a 1,8 - 2,2 kPa, 160 partes en peso de carbonato de etileno.

2) Transesterificación de carbonato de etileno con metanol para dar carbonato de dimetilo y etilenglicol

En una disposición de aparatos de acuerdo con la figura 2 se templó una columna de transesterificación de contracorriente (I) con parte de desviación y partes de concentración con aplicación de un gradiente de temperatura de modo que la temperatura del fondo se encontraba a aproximadamente 120 °C y la temperatura de cabeza a aproximadamente 50 °C. A través de (I) se dosifican 367 partes en peso por hora de carbonato de etileno. A través de (8) se dosifican 872 partes en peso por hora de una mezcla compuesta del 80 % en peso de metanol y el 20 % en peso de carbonato de dimetilo. En la parte inferior de la columna, sin embargo por encima de la parte de desviación se dosifican a través de (3) 270 partes en peso por hora de metanol y a través de (15) otras 130 partes en peso por hora de metanol. Además se dosificaron en la cabeza de (I) a través de (13) de 37 a 38 partes en peso por hora de un fondo realimentado, que contenía el 4 % en peso de catalizador (KOH) y 1,2 partes en peso por hora de hidróxido de potasio nuevo a través de (2). En tanto que estos flujos de sustancia dosificados representen flujos de sustancia internos, se extrajeron éstos de los aparatos mostrados en la figura 2. Los flujos de sustancia dosificados que contenían metanol ascienden en forma de vapor en la columna hacia arriba, en oposición al carbonato de etileno líquido que se descarga y que contiene el catalizador, realizándose la transesterificación para dar carbonato de dimetilo y etilenglicol. En la cabeza de (I) se extrajeron 1380 partes en peso por hora de una mezcla (7) compuesta del 60 % en peso de metanol y el 40 % en peso de carbonato de dimetilo que se añadió a una columna de platos (II) en el centro y se separó a una presión de 1000 kPa en una mezcla de aproximadamente el 80 % en peso de metanol y el 20 % en peso de carbonato de dimetilo y 378 partes en peso por hora de carbonato de dimetilo (4). De la mezcla (8) extraída en forma de vapor se recondujeron las 872 partes en peso mencionadas por hora hacia (I), mientras que la parte restante de (8) se separó posteriormente en la columna (V); según esto se obtuvo un producto de cabeza que contenía carbonato de dimetilo que se recondujo hacia (II) y 130 partes en peso por hora de producto de fondo (15) que estaba compuesto esencialmente de metanol que se recondujo hacia (I). El producto de fondo (9) de (I) que estaba compuesto esencialmente de etilenglicol, cantidades bajas de compuestos de bajo punto de ebullición (metanol y carbonato de dimetilo), compuestos de elevado punto de ebullición, tales como dietilenglicol y el catalizador, accedió a un evaporador molecular por gravedad (III), del cual se recondujeron 38 partes en peso por hora de compuestos de bajo punto de ebullición (10) hacia (I). 375 partes en peso por hora de producto de fondo (11) accedieron a otro evaporador molecular por gravedad (IV), del que se extrajeron a través de su fondo 75 partes en peso por hora de solución concentrada de catalizador (12), que aproximadamente la mitad se recondujo a través de (13) hacia (I) y la otra mitad se dosificó en un evaporador de capa fina con elemento de separación (VIII). Se dosificaron 302 partes en peso por hora de fase de vapor (17) de (IV) en la columna (VII). En (VII) se separaron otra vez 77 partes en peso por hora de compuestos de bajo punto de ebullición (18) que se recondujeron hacia (I). De la parte superior de (VII) se extrajeron en la descarga lateral de 255 a 256 partes en peso de glicol (22) que, dependiendo de los requerimientos de pureza, pudieron tratarse posteriormente en (IX) hasta obtener glicol altamente puro (5) con una cantidad de 255 partes en peso por hora. La descarga de fondo (19) de (VII) en una cantidad de 58 a 59 partes en peso por hora se alimentó junto con la mitad de la descarga de fondo (12) de (IV) a un evaporador de capa delgada (VIII), cuyo destilado (21) se alimentó con una cantidad de 91 partes en peso por hora en la parte inferior de (VII). El fondo concentrado (6) de (VIII) con todos los compuestos de elevado punto de ebullición y una parte del catalizador se alimento a la eliminación de desechos.

3a) Carbonilación oxidativa de etilenglicol con monóxido de carbono y oxígeno para dar carbonato de etileno

5 Un autoclave de 20 partes en volumen de tamaño se alimentó con etano-1,2-diol (80,33 % en peso), PdAc₂ (0,23 % en peso), Mn(acac)₃ (7,22 % en peso), KBr (12,22 % en peso) y DME (2 partes en volumen). Se presionó con 2000 kPa de una mezcla de gases de nitrógeno/oxígeno/monóxido de carbono (proporción en peso 91:3:6) y la mezcla de reacción se calentó durante 20 horas hasta 60 °C. Tras enfriar se analizó la mezcla de reacción con cromatografía de gases.

Se obtuvo carbonato de etileno en un rendimiento del 20,3 %. Esto corresponde a un TON con relación a paladio de 255 y un TOF con relación a paladio de 12,8 h⁻¹. El carbonato de etileno era el único producto detectable.

3b) Carbonilación oxidativa de propilenglicol con monóxido de carbono y oxígeno para dar carbonato de propileno

10 Un autoclave de 20 partes en volumen de tamaño se alimentó con propano-1,2-diol (83,35 % en peso), PdAc₂ (0,19 % en peso), Mn(acac)₃ (6,11 % en peso), KBr (10,35 % en peso) y DME (2 partes en volumen). Se presionó con 2000 kPa de una mezcla de gases de nitrógeno/oxígeno/monóxido de carbono (proporción en peso 91:3:6) y la mezcla de reacción se calentó durante 20 horas hasta 60 °C. Tras enfriar se analizó la mezcla de reacción con cromatografía de gases.

15 Se obtuvo carbonato de propileno en un rendimiento del 27,3 %. Esto corresponde a un TON con relación a paladio de 342 y un TOF con relación a paladio de 17,1 h⁻¹. El carbonato de propileno era el único producto detectable.

4) Preparación de carbonato de difenilo mediante transesterificación de carbonato de dimetilo con fenol

20 En una disposición de aparatos de acuerdo con la figura 3, en una primera columna de reacción (K₁) que contiene una parte de concentración superior (K₁VT₂) con 4 etapas teóricas, un condensador intermedio (K₁IC₁), una parte de concentración inferior (K₁VT₁) con 4 etapas teóricas, una zona de reacción (K₁RZ) con 30 platos de reacción (volumen de retención: 12 partes en volumen), estando equipados 3 platos con elementos de calefacción (K₁E_RZ₁₋₃) y una parte de desviación K₁AT con 6 platos (volumen de retención: 12 partes en volumen) se dosifican 399,3 partes en peso/h de una mezcla (118) compuesta 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 (K₁RZ) se alimentan 539,6 partes en peso/h de una mezcla de vapor sobrecalentada en 5 °C (117) compuesta 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.

30 A este respecto se obtiene en el fondo de la columna 452,4 partes en peso/h de una mezcla de producto (106) compuesta del 49,8 % en peso de fenol, el 28,2 % en peso de MPC, el 12,3 % en peso de DPC, el 8,1 % en peso de DMC, el 0,2 % en peso de anisol y el 1,4 % en peso de tetrafenolato de titanio.

35 La K₁ se hace funcionar a una presión de cabeza (por encima de K₁VT₂) 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 (K₁RZ) una temperatura de reacción promedio de 215 °C. En evaporador de fondo K₁E₁ y tres evaporadores intermedios (K₁E_RZ₁₋₃) en la zona de reacción se hacen funcionar con vapor caliente a una presión de vapor de 3500 kPa, usándose como evaporador de fondo (K₁E₁) un evaporador de circulación natural y usándose como evaporador intermedio registros de tiro integrados en los platos de reacción. La temperatura de entrada en el condensador intermedio (por encima de K₁IC₁) asciende a 205 °C, la temperatura de salida a 193 °C y la potencia de enfriamiento a 57 kW. La potencia calorífica necesaria para la evaporación del flujo (115) 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.

El producto de fondo (106) de la primera columna de reacción (K₁) se alimenta a una segunda columna de reacción (K₂), que contiene una parte de concentración (K₂VT) con 10 etapas teóricas y una parte de desviación (K₂AT) con 22 etapas teóricas.

45 Adicionalmente se dosifican 81,9 partes en peso/h de una mezcla (109) compuesta 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, de la destilación fina de carbonato de difenilo (K₃) en la zona de la parte de desviación (K₂AT).

50 A este respecto se obtienen en el fondo de la segunda columna de reacción (K₂) 236,6 partes en peso/h de una mezcla de producto (108) compuesta 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.

55 Además se extraen 238,2 partes en peso/h de destilado líquido (103) 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 segunda columna de reacción (K_2) se hace funcionar a una presión de cabeza (por encima de K_2VT) de 100 kPa y una proporción de reflujo de 0,65. La mezcla que se descarga de la parte de desviación (K_2AT) 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 (K_2E_1) asciende a 209 °C y tras la segunda etapa de evaporación (K_2E_2) a 230 °C. Como evaporador se usan en la primera etapa un evaporador de circulación natural y en la segunda etapa un evaporador de tipo caldera. Dado que el catalizador no es volátil, se limita la reacción a la parte de desviación, el fondo de la columna y los evaporadores. Debido a las temperaturas comparativamente bajas en la parte de desviación (188 - 198 °C) tiene lugar la reacción predominantemente en el fondo de la columna y los evaporadores.

10 La mezcla de fondo (108) obtenida en la segunda columna de reacción (K_2) con el 62,7/24,2/9,8/0,4/2,6/0,03 % en peso de DPC/MPC/fenol/DMC/Ti(PhO)₄/salol y una cantidad total de 236,6 partes en peso/h se alimenta a un procesamiento destilativo para el aislamiento del carbonato de difenilo, la separación de compuestos de elevado punto de ebullición y catalizador y compuestos de bajo punto de ebullición. Éste está constituido por una columna de destilación fina de carbonato de difenilo K_3 y una columna de flujo lateral de carbonato de difenilo K_4 de acuerdo con la figura 4.

15 La columna de destilación fina de carbonato de difenilo (K_3) está constituida por cuatro secciones, una parte de concentración superior (K_3VT_1) con 5 etapas teóricas, una parte de concentración inferior (K_3VT_2) con 3 etapas teóricas, una parte de desviación superior (K_3AT_1) con 16 etapas teóricas y una parte de desviación inferior (K_3AT_2) con 9 etapas teóricas. La condensación de los vapores que producen en la cabeza de la columna en el condensador de cabeza (K_3C_1) y la evaporación parcial del líquido que se descarga de la parte de desviación inferior (K_3AT_2) en el evaporador (K_3E_1) para el producto de fondo se realiza respectivamente en una sola etapa.

20 La columna de destilación fina de carbonato de difenilo (K_3) se hace funcionar a una presión de cabeza de 1,5 kPa y una proporción de reflujo de 0,7.

25 A este respecto se obtiene como destilado (109) un flujo con el 69,9/28,3/1,2/0,5 % en peso de MPC/fenol/DMC/DPE. Por debajo de la parte de concentración superior (K_3VT_1) se extraen 0,02 partes en peso/h de líquido para la descarga de compuestos de punto de ebullición intermedio en el flujo lateral (153). Además se extraen por debajo de la parte de concentración superior (K_3VT_1) 201 partes en peso/h de un flujo lateral (157) en forma de vapor con el 99,9 % en peso de DPC. Como producto de fondo (155) se obtienen 20,6 partes en peso/h de una mezcla con el 70/29,8/0,2 % en peso de DPC/Ti(PhO)₄/salol.

30 El flujo lateral (157) en forma de vapor se alimenta a una columna de flujo lateral (K_4). Ésta dispone únicamente de una parte de concentración (K_4VT) con 9 etapas teóricas.

La columna de flujo lateral (K_4) se hace funcionar en iguales condiciones de presión que la columna de destilación fina de DPC (K_3) y a una proporción de reflujo de 0,5.

35 Los vapores (162) que salen en la cabeza de la columna de flujo lateral (K_4) se condensan en una condensación en dos etapas en los condensadores (K_4C_{1-2}), usándose el calor de condensación o bien para la generación de vapor o para el calentamiento de otras secciones del procedimiento de la preparación de DPC.

A este respecto se obtiene un destilado (151) con el 99,96 % en peso de DPC y únicamente 300 ppm de salol. El líquido (161) que se descarga en el fondo de la columna de flujo lateral se alimenta a la columna de destilación fina de carbonato de difenilo (K_3) por encima de la parte de desviación inferior (K_3AT_2).

5) Preparación de policarbonato a partir de bisfenol A y carbonato de difenilo

40 Desde un recipiente se bombean 8,600 partes en peso/h de mezcla de masa fundida que está compuesta de 4,425 partes en peso/h de carbonato de difenilo, preparada tal como se ha descrito en el ejemplo 4), y 4,175 partes en peso/h de bisfenol A, con adición de 0,52 partes en peso/h del aducto de fenol de fenolato de tetrafenilfosfonio con el 65,5 % de fenolato de tetrafenilfosfonio/h disuelto en 4,5 partes en peso/h de fenol/h mediante un intercambiador de calor, se calientan hasta 190 °C y se conducen por una columna de permanencia a 1200 kPa y 190 °C. El tiempo de permanencia promedio asciende a 50 minutos.

50 La masa fundida se conduce a través de una válvula de distensión en un separador que se encuentra por debajo de 20 kPa. La masa fundida descargada se calienta en un evaporador molecular por gravedad, igualmente que se encuentra por debajo 20 kPa, de nuevo hasta 189 °C y se recoge en un recipiente. Tras un tiempo de permanencia de 20 minutos se bombea la masa fundida en las siguientes tres etapas constituidas del mismo modo. Las condiciones en la 2^a / 3^a / 4^a etapa son 10 / 7,4 / 4,0 kPa, 218 / 251 / 276 °C y 20 / 10 / 10 minutos. El oligómero producido tiene una viscosidad relativa de 1,09. Todos los vapores desprendidos se conducen por medio de regulaciones de presión en una columna que se encuentra a vacío y se descargan como condensados.

55 Después se condensa el oligómero en un reactor de cesta posterior a 278 °C y 0,3 kPa con un tiempo de permanencia de 45 minutos para dar un producto de peso molecular superior. La viscosidad relativa asciende a 1,195. Los vapores desprendidos se condensan.

ES 2 540 785 T3

5 Del flujo de masa fundida, que se conduce a otro reactor de cesta, se desvía por medio una bomba de rueda dentada una flujo parcial de 150 partes en peso/h de masa fundida, se mezcla con 0,185 partes en peso/h de un ácido fosfórico acuoso al 5 %, se agita por medio de una mezcladora estática con una proporción de longitud con respecto a diámetro de 20 y se reconduce de nuevo al flujo de masa fundida principal. Directamente tras el encuentro se distribuye de manera homogénea el ácido fosfórico en todo el flujo de masa fundida por medio de otra mezcladora estática.

La masa fundida así tratada se expone en otro reactor de cesta a 284 °C, 0,07 kPa y con un tiempo de permanencia promedio de 130 minutos posteriormente a las condiciones de procedimiento, se descarga y se granula.

Los vapores desprendidos se condensan en la instalación de vacío y detrás de esto.

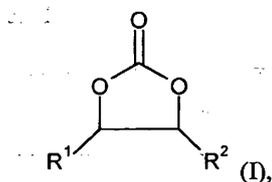
10 El policarbonato obtenido tiene las siguientes características: viscosidad relativa 1,201 / OH fenólico 255 [ppm] / DPC 71 [ppm] / BPA 6 [ppm] / fenol 56 [ppm].

El fenol separado por destilación puede realimentarse de nuevo en la preparación de carbonato de difenilo de acuerdo con la etapa (h), tal como se ha descrito en el ejemplo 4).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de al menos un carbonato de diarilo a partir de al menos un carbonato de dialquilo y al menos un compuesto de hidroxilo aromático, realizándose las siguientes etapas:

(a) preparar un carbonato de alquileo de fórmula (I)



5 en la que R¹ y R² pueden significar independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C₁-C₄ sustituido o no sustituido, alqueno C₂-C₄ sustituido o no sustituido o arilo C₆-C₁₂ sustituido o no sustituido y R¹ y R² junto con los dos átomos de C del anillo de cinco miembros pueden significar un anillo carbocíclico saturado con 5-8 miembros de anillo,

10 mediante reacción de óxido de alquileo con dióxido de carbono,

(b) hacer reaccionar el carbonato de alquileo formado de acuerdo con la etapa (a) con al menos un alcohol alquílico en presencia de un catalizador, y dado el caso disolvente orgánico con formación al menos de un carbonato de dialquilo y de alquilenglicol,

(c) separar y procesar al menos una parte del carbonato de dialquilo formado en la etapa (b),

15 (d) separar y dado el caso purificar al menos una parte del alquilenglicol formado de acuerdo con la etapa (b),

(e) someter a carbonilación oxidativa al menos una parte del alquilenglicol separado de acuerdo con la etapa (d) con monóxido de carbono para dar el carbonato de alquileo con formación de agua,

(f) separar y dado el caso purificar al menos una parte del carbonato de alquileo formado en la etapa (e),

20 (g) realimentar al menos una parte del carbonato de alquileo preparado de acuerdo con la etapa (f) en la preparación de carbonato de dialquilo de acuerdo con la etapa (b),

(h) hacer reaccionar al menos una parte del carbonato de dialquilo preparado de acuerdo con la etapa (c) con un monofenol para dar el carbonato de alquilarilo y/o carbonato de diarilo y alcohol alquílico; el alcohol alquílico puede usarse de nuevo en la etapa (b),

25 (i) desproporcionar al menos una parte del carbonato de alquilarilo preparado de acuerdo con la etapa (h) para dar el carbonato de diarilo y carbonato de dialquilo, que puede usarse de nuevo en la etapa (b),

(j) transesterificar al menos una parte del carbonato de diarilo preparado de acuerdo con la etapa (i) con un bisfenol para dar el oligocarbonato/polycarbonato y el monofenol; el monofenol puede usarse de nuevo en la etapa (h).

30 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** para la carbonilación oxidativa en la etapa (e) se usa como catalizador al menos un metal noble, seleccionado de paladio, rodio, iridio y platino en la forma elemental o como sus compuestos iónicos o no iónicos y como cocatalizador se usa al menos un compuesto seleccionado de compuestos de manganeso, cobalto o cobre.

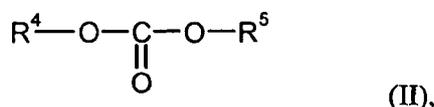
35 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** como catalizador se usan sales o compuestos organometálicos de paladio en el estado de oxidación II, rodio en los estados de oxidación I o III, iridio en los estados de oxidación I o III o platino en el estado de oxidación II.

4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 o 3, **caracterizado porque** como catalizador se usa paladio en forma elemental o como compuesto iónico o no iónico.

40 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizado porque** como cocatalizador redoxactivo se usa al menos un compuesto seleccionado de compuestos de manganeso, cobalto o cobre, en una proporción en peso de compuesto de catalizador con respecto a la sustancia redoxactiva de 1:1 a 1:100, preferentemente de 1:2 a 1:30.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el carbonato de alquileo es carbonato de etileno, carbonato de propileno o carbonato de butileno.

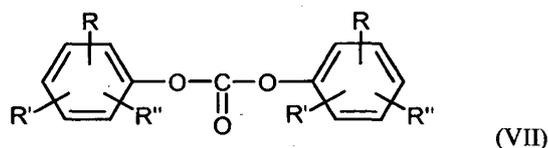
45 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** se usan carbonatos de dialquilo de fórmula (II):



en la que R^4 y R^5 independientemente entre sí representan alquilo C_1-C_{34} lineal o ramificado, R^4 y R^5 pueden ser iguales o distintos.

5 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** el carbonato de dialquilo es 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.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** como carbonatos de diarilo se usan aquellos de fórmula general (VII):



10 en la que R, R' y R'' independientemente entre sí representan H, alquilo C_1-C_{34} lineal o ramificado, dado el caso sustituido, alcoxilo C_1-C_{34} , cicloalquilo C_5-C_{34} , alquilarilo C_7-C_{34} , arilo C_6-C_{34} o un resto halógeno y R, R' y R'' en los dos lados de fórmula (VII) pueden ser iguales o distintos, R puede significar también $-COO-R''$, en donde R'' puede ser H, alquilo C_1-C_{34} dado el caso ramificado, alcoxilo C_1-C_{34} , cicloalquilo C_5-C_{34} , alquilarilo C_7-C_{34} o arilo C_6-C_{34} .

15 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** el carbonato de diarilo es 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].

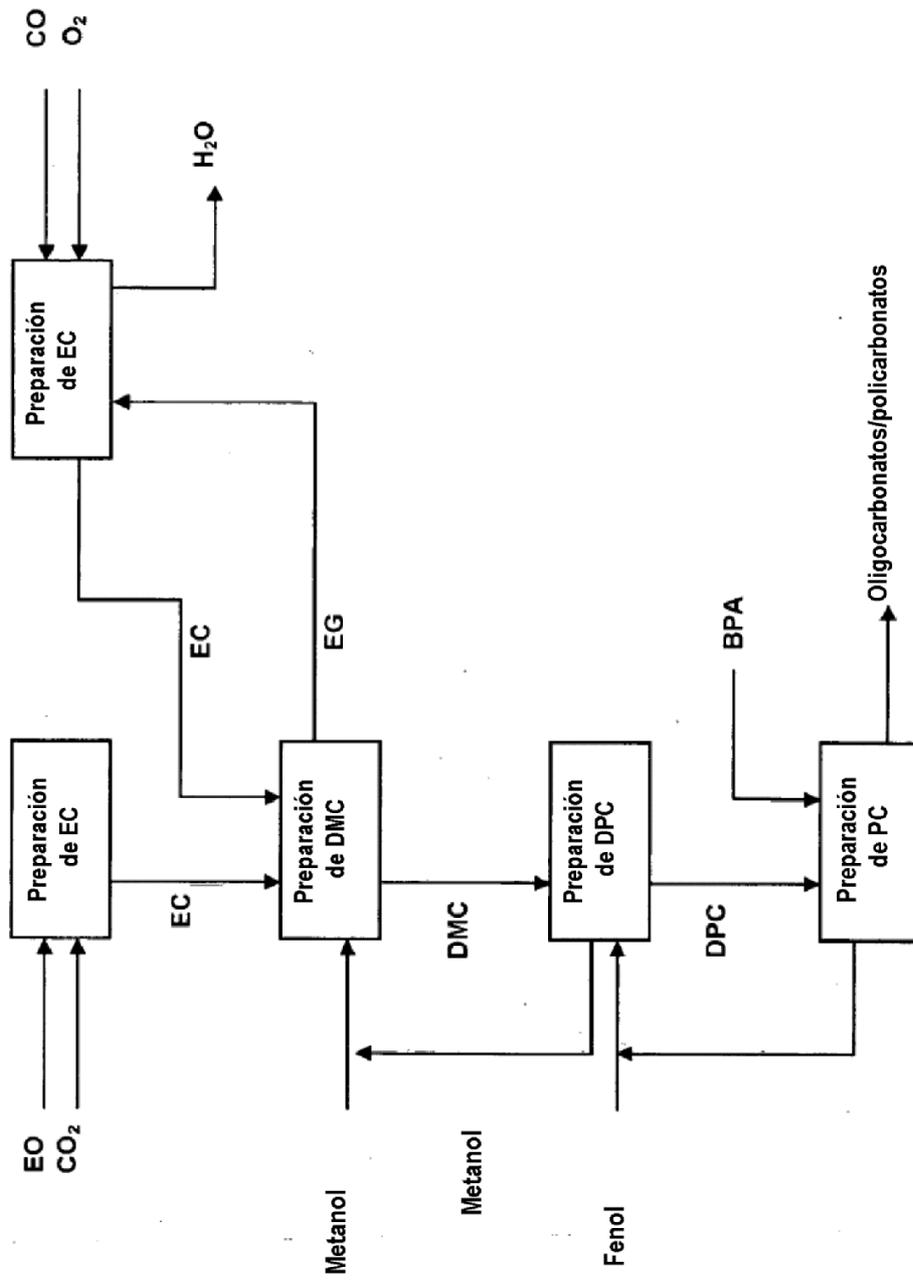


Fig.1

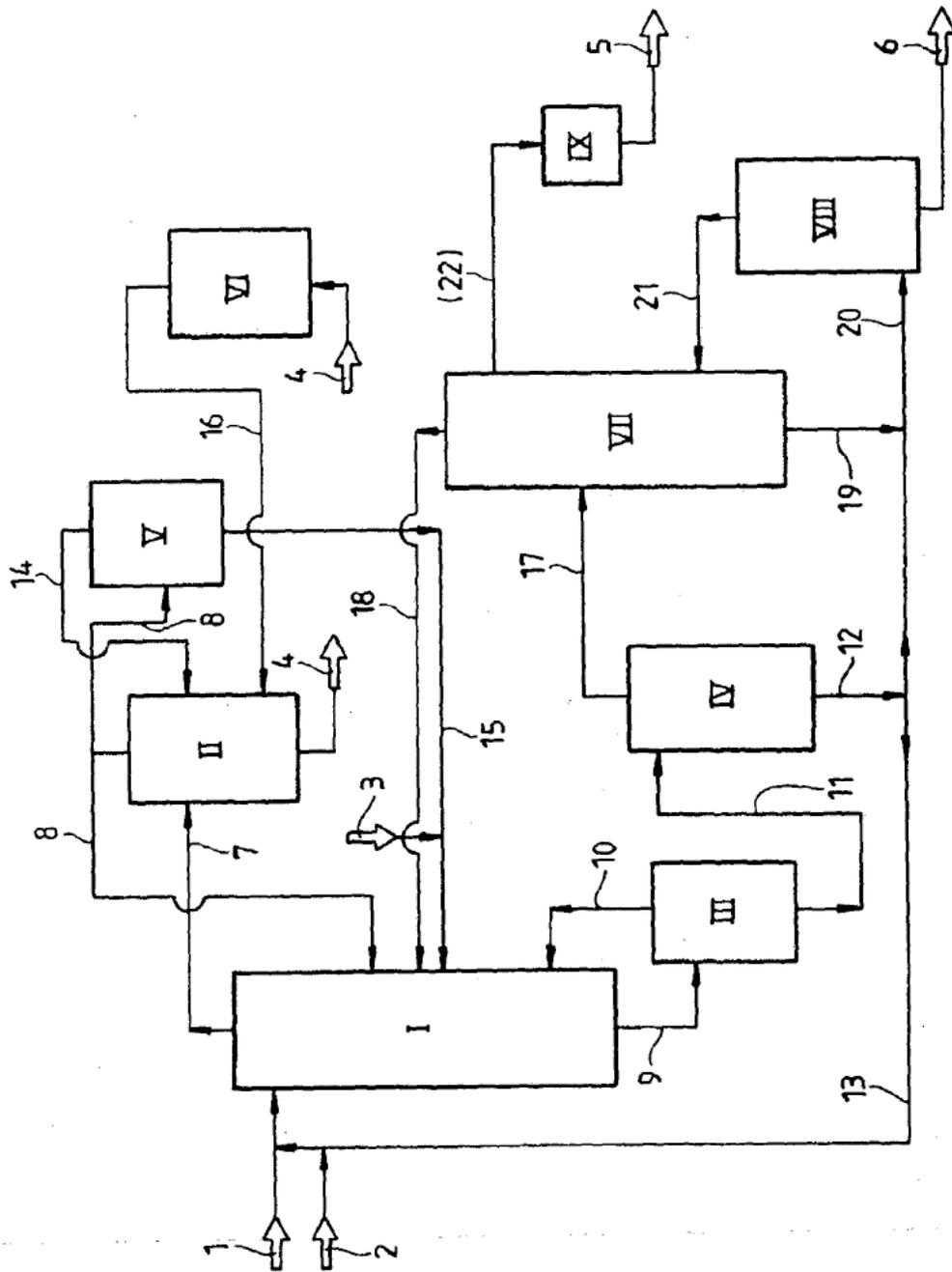


Fig. 2

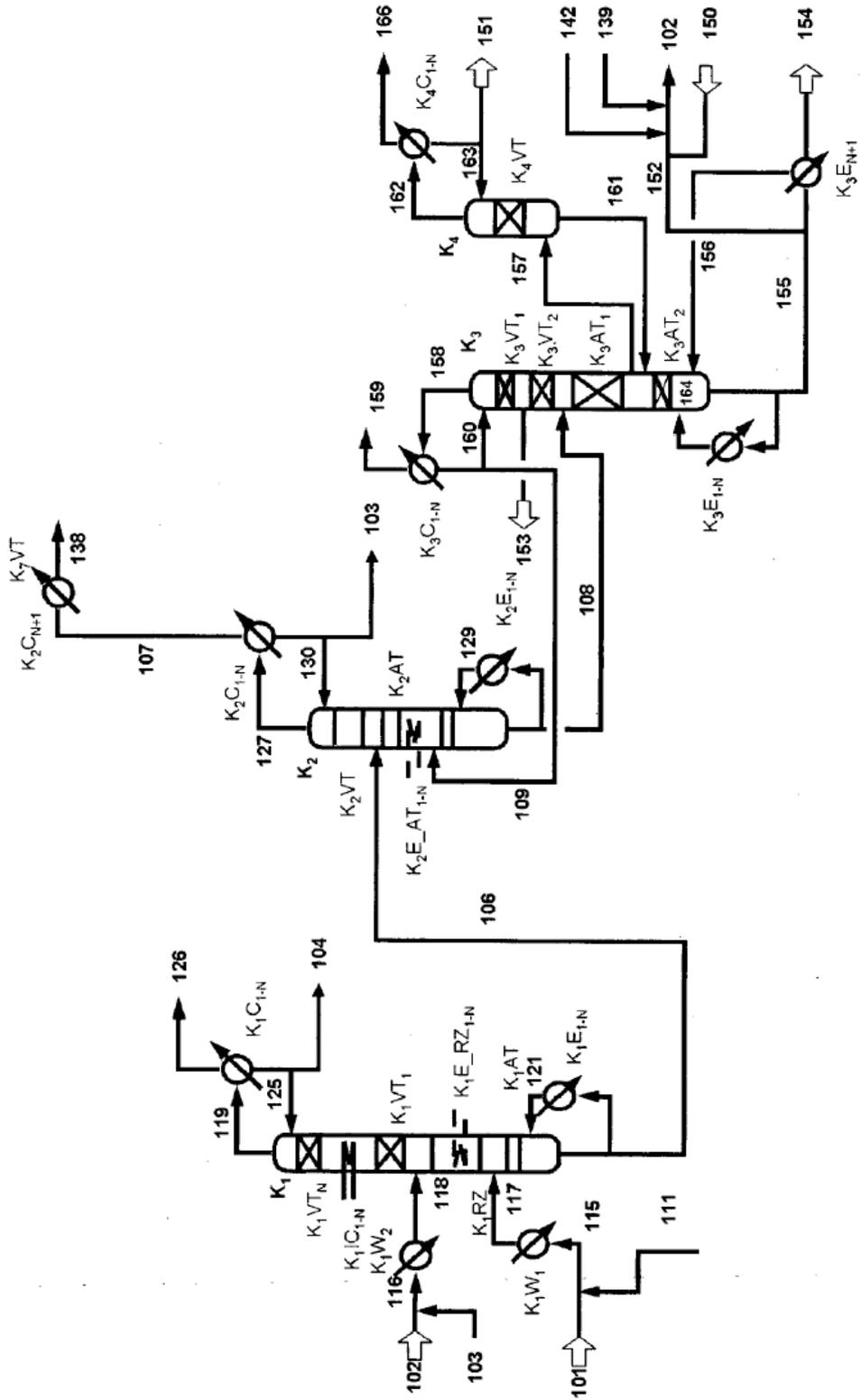


Fig. 3

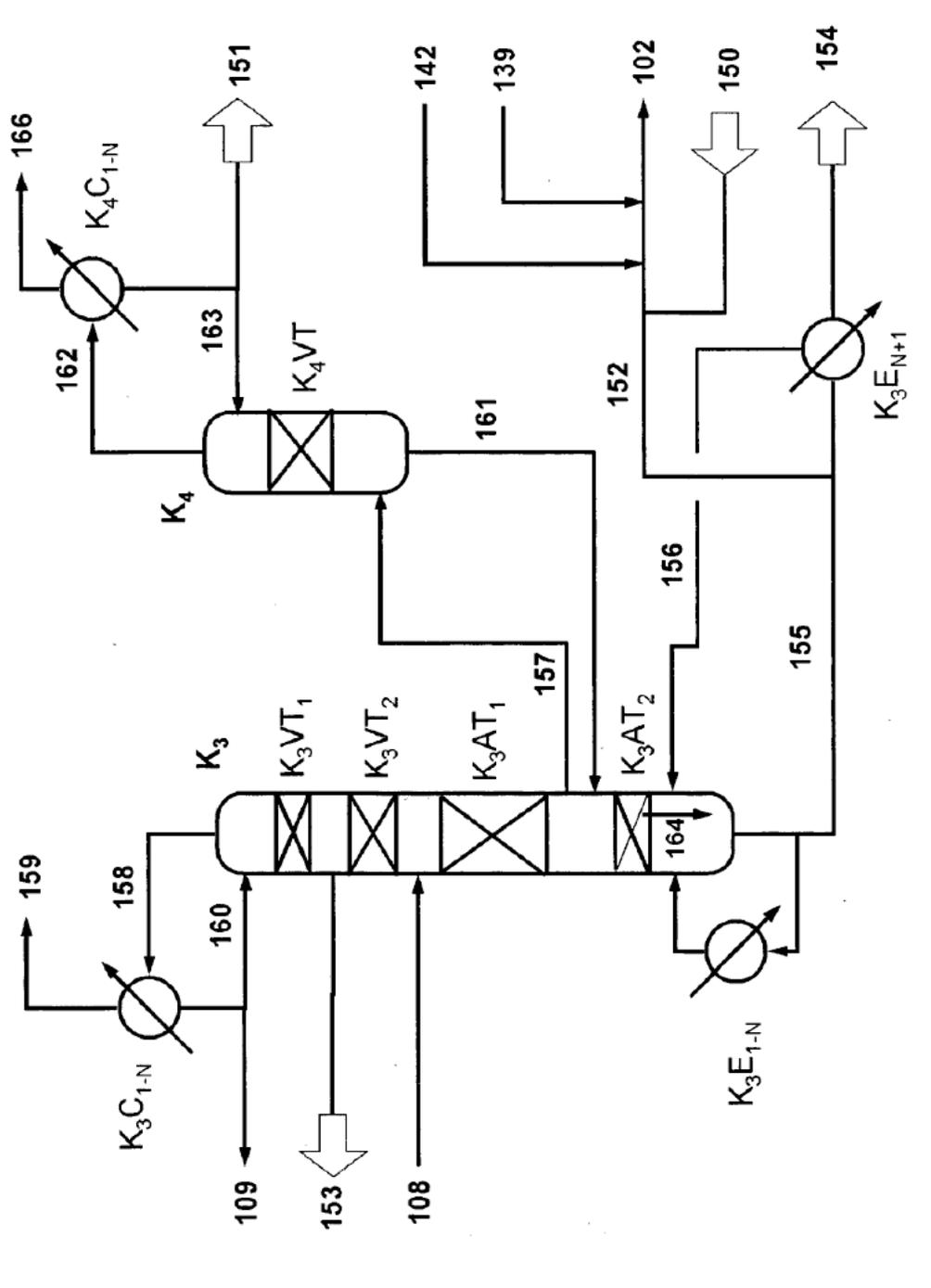


Fig. 4