

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 209**

51 Int. Cl.:

**C07C 68/00** (2006.01)

**C07C 68/06** (2006.01)

**C07C 68/08** (2006.01)

**C07C 69/96** (2006.01)

**C07B 61/00** (2006.01)

**B01J 37/02** (2006.01)

**B01J 37/06** (2006.01)

**B01J 38/56** (2006.01)

**B01J 38/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2010 E 10804887 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2459511**

54 Título: **Procedimiento para producir carbonato de difenilo**

30 Prioridad:

**31.07.2009 US 533868**

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

**02.09.2016**

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH  
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)  
Carel Van Bylandtlaan 30  
2596 HR The Hague, NL**

72 Inventor/es:

**RYU, J., YONG**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 581 209 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 producir carbonato de difenilo

**Referencia cruzada a la solicitud relacionada.**

5 La presente Solicitud es una solicitud de Continuación En Parte de la Solicitud de Patente de EE.UU. Nº de Serie 12/029.283, titulada "Procedimiento para Producción Continua de Carbonatos Orgánicos o Carbamatos Orgánicos y Catalizadores Sólidos Por lo tanto," presentada por J. Yong Ryu el 11 de febrero de 2.008.

**Campo de la descripción.**

10 Las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren en general a procedimientos y catalizadores sólidos para reacciones que implican alcoholisis, transesterificación y desproporcionamiento. Más específicamente, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a procedimientos para la producción continua de carbonatos orgánicos, carbamatos orgánicos y otros productos vía alcoholisis, transesterificación y/o desproporcionamiento sobre un catalizador sólido. En particular, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a procedimientos para la producción de carbonatos de diarilo.

**Antecedentes**

15 La transesterificación o la reacción de intercambio de ésteres con alcoholes (una reacción de alcoholisis), es una clase importante de reacciones que pueden ser catalizadas por catalizadores tanto ácidos como básicos. Los ejemplos de transesterificación, en general, incluyen reacciones químicas que implican carbonatos orgánicos y ésteres de ácidos carboxílicos como agentes reaccionantes, productos o ambos. Otras reacciones de transesterificación incluyen la producción de biodiesel por transesterificación de triglicéridos con etanol o metanol. La alcoholisis, en general, es una reacción donde uno o más grupos funcionales de un compuesto son reemplazados por grupo alcoxi o ariloxi de un alcohol (compuesto de alquil o arilhidroxilo). Ejemplos de alcoholisis incluyen reacciones químicas que implican urea, donde los grupos amino son reemplazados por grupos alcoxi para producir carbamatos y carbonatos orgánicos.

25 Se producen ésteres de ácidos carboxílicos por transesterificación de un éster de ácido carboxílico con un alcohol en presencia de catalizador ácido y básico. Son catalizadores ácidos preferidos ácido sulfúrico (homogéneo) y resinas ácidas (sólidas). Las bases solubles, tales como NaOH y KOH, varios alcóxidos de Na/K o aminas (homogéneas) y varias resinas básicas (sólidas) son catalizadores básicos preferidos. Aunque los catalizadores pueden ser catalizador homogéneo o catalizador heterogéneo para la transesterificación de ésteres carboxílicos, los catalizadores básicos son, en general, más eficaces que los catalizadores ácidos. Por ejemplo, se producen ésteres alquilmacrílicos de cadena larga por reacción de intercambio de metacrilato de metilo con un alcohol de cadena larga en presencia de un catalizador básico.

35 Se puede producir biodiésel por transesterificación de aceites vegetales (triglicéridos) con metanol o etanol usando un catalizador básico homogéneo, tal como metóxido de sodio o acetato de calcio, como se describe en las Patentes de EE.UU. Nº 6.712.867 y 5.525.126 y un catalizador sólido básico, tal como un óxido mixto de óxido de cinc y alúmina o aluminato de cinc (óxido de zinc soportado sobre alúmina y calcinado a una alta temperatura). Se describen catalizadores de aluminato de cinc sólidos en la Patente de EE.UU. Nº 5.908.946 y la Publicación de la Solicitud de Patente de EE.UU. Nº 2004/0034244, por ejemplo.

40 La Patente de EE.UU. Nº 5.908.946 describe un procedimiento de dos etapas para producir ésteres haciendo reaccionar aceites vegetales o aceites animales con un alcohol en presencia de catalizadores sólidos tales como óxido de cinc o aluminatos de cinc de tipo espinela. En la primera etapa, la conversión de triglicéridos se fuerza a una conversión alta, normalmente mayor que 90%. En la segunda etapa, se convierten los triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos restantes. Las transesterificaciones se realizan a una temperatura de 230 a 245°C a aproximadamente 5,2 bar (aproximadamente 725 psia). Una alta conversión requiere caudales relativamente bajos de una mezcla de alimentación (0,5 h<sup>-1</sup> o velocidad espacial menor).

45 La Patente de EE.UU. Nº 6.147.196 describe un procedimiento para producir ésteres de ácidos grasos de alta pureza a partir de aceite vegetal o animal en presencia de un catalizador heterogéneo (aluminato de cinc). La Publicación de la Solicitud de Patente de EE.UU. Nº 2004/0034244 se refiere a un esquema de tratamiento para producir ésteres alquílicos a partir de aceite vegetal o animal y un alcohol en presencia de un catalizador heterogéneo (aluminato de cinc). Los ésteres se producen por transesterificación en dos reactores de lecho fijo. Se obtuvo alta conversión de triglicérido en el primer reactor. Después de separar glicerol de la primera corriente de reacción de transesterificación, se convierten el triglicérido, diglicérido y monoglicérido no convertidos, restantes, en ésteres en el segundo reactor. La transesterificación se realiza a 200°C, aproximadamente 620 kPa [62 bar (900 psia)] y velocidad espacial de 0,5 h<sup>-1</sup>.

55 W. Xie et al. (J. Mol. Cat. A: Chem. 246, 2.006, págs. 24-32) discuten la metanolisis de aceite de soja en presencia de un catalizador de hidrotalcita de Mg-Al calcinada. Las hidrotalcitas calcinadas con una relación Mg/Al de 3,0 procedentes de calcinación a 500°C es un catalizador que puede proporcionar alta alcalinidad y excelente actividad

catalítica para esta reacción. Informan sobre la alcalinidad soluble de las hidrotalcitas calcinadas a varias temperaturas.

Los motores diésel emiten más materiales en forma de partículas y  $\text{NO}_x$  que los motores de gasolina. Se indica que los carbonatos de dialquilo son eficaces en la reducción de los materiales en forma de partículas en escape de motores diésel. Según la Patente de EE.UU. N° 5.954.280, urea y amoníaco son agentes reductores de  $\text{NO}_x$  eficaces. Pero usar urea y amoníaco para motor diésel presenta problemas o inconvenientes prácticos. La Patente de EE.UU. N° 6.017.368 describe carbamato de etilo como eficaz en la reducción de  $\text{NO}_x$  de motores diésel. La Patente de EE.UU. N° 4.731.231 (1.988) indica que el ácido cianúrico sublimado puede ser un agente eficaz para la eliminación o reducción de  $\text{NO}_x$ . La sublimación a alta temperatura de ácido cianúrico produce ácido isocianico (HNCO), que se cree que es responsable de la eliminación de  $\text{NO}_x$ . Las patentes europeas EP 0363681 y EP 0636681 describen un éster de carbonato de un triol o tetraol alifático como un componente de los agentes lubricantes de poca emisión de humos.

Se produce carbamato de N-arilmetilo por reacción de una amina aromática con un carbonato de dimetilo, típicamente en presencia de un catalizador básico debido a bajas velocidades de reacción en ausencia de un catalizador. El carbamato de N-arilmetilo se puede descomponer para producir isocianato aromático a temperatura elevada. Por ejemplo, se produce dicarbamato de tolueno haciendo reaccionar tolueno diamina con carbonato de dimetilo en presencia de un catalizador. La descomposición de dicarbamato de tolueno a elevada temperatura proporciona diisocianato de tolueno.

Los carbonatos orgánicos (diésteres de ácido carbónico) son compuestos útiles que se pueden usar como disolventes, agentes alquilantes, agentes de carbonilación, agentes de copolimerización, aditivos de combustible, etc. El carbonato de dimetilo (DMC, por sus siglas en inglés) es un carbonato de dialquilo importante, usado comúnmente como materia prima para la producción de carbonato de difenilo (DPC (por sus siglas en inglés), un carbonato de diarilo). Hay varios procedimientos para la producción comercial de DMC. En uno de dichos procedimientos comerciales, se produce DMC por transesterificación de un carbonato cíclico con metanol en presencia de un catalizador homogéneo. Aunque las patentes pueden describir el uso de catalizadores homogéneos o catalizadores heterogéneos para la transesterificación de un carbonato cíclico con metanol, no hay en la actualidad práctica comercial en la que se use un catalizador heterogéneo o sólido para la producción de DMC, probablemente debido a la corta duración del ciclo de los catalizadores heterogéneos para dichos procedimientos. El DPC se copolimeriza comúnmente con un diol, tal como bisfenol A, para producir policarbonatos. Los policarbonatos se usan en diversas aplicaciones especiales tales como discos de memoria, parabrisas, plásticos de ingeniería, materiales ópticos, etc.

Las técnicas actuales para la producción de carbonatos de diarilo usando un procedimiento no de fosgeno produce carbonatos aromáticos, tales como DPC, por transesterificación de DMC con fenol para producir carbonato de metilfenilo y metanol, seguido por desproporcionamiento del carbonato de metilfenilo para producir DPC y DMC en presencia de catalizadores organometálicos homogéneos por empleo de una serie de múltiples reactores de destilación reactivos. Un catalizador homogéneo preferido es alcóxido de titanio. Dichos procedimientos se describen en las Patentes de EE.UU. Nos. 4.045.464, 4.554.110, 5.210.268 y 6.093.842, por ejemplo. Los catalizadores homogéneos se recuperan a partir de la porción más pesada de las corrientes de producto como un sólido, que puede ser convertido después en catalizador homogéneo soluble para reciclar.

El uso de un catalizador homogéneo en la producción de DPC con frecuencia requiere la separación del catalizador homogéneo del producto, especialmente en el caso de que se usen los catalizadores a tasas de alimentación relativamente altas. Para aliviar esto y otras deficiencias asociadas al uso de catalizadores homogéneos para la producción de carbonatos de diarilo, las Patentes de EE.UU. N° 5.354.923 y 5.565.605 y la Publicación de la Solicitud de Patente Internacional PCT WO 03/066569 describen procedimientos alternativos en los que se usan catalizadores heterogéneos. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. N° 5.354.923 describe catalizadores de óxido de titanio en forma de polvo para demostrar la preparación de EPC, MPC y DPC de DEC o DMC y fenol. La Patente de EE.UU. N° 5.565.605 describe materiales microporosos que contienen elementos del Grupo 4 como los catalizadores para transesterificación y desproporcionamiento. Sin embargo, los catalizadores sólidos en forma de polvo son típicamente inadecuados o menos preferibles para producción comercial de grandes volúmenes de DPC o carbonato de metilfenilo. La Patente Internacional WO 03/066569 describe un procedimiento para producir de manera continua DPC en presencia de un catalizador heterogéneo preparado soportando óxido de titanio sobre sílice en un procedimiento de lecho fijo de dos etapas haciendo reaccionar DMC con fenol.

Z-H Fu e Y. Ono (J. Mol. Catal. A. Chemical, 118 (1.997), págs. 293-299) y la Solicitud de Patente Japonesa N° HEI 07-6682 describen catalizadores heterogéneos para la preparación de carbonato de difenilo por transesterificación de DMC con fenol a MPC y desproporcionamiento de MPC a DPC en presencia de  $\text{MoO}_3$  o  $\text{V}_2\text{O}_5$  soportado sobre un soporte inorgánico tal como sílice, circonia o titania. La transesterificación y desproporcionamiento se llevan a cabo en un reactor-torre de destilación que consta de un reactor y una torre de destilación con eliminación de los coproductos por destilación.

La Publicación de la Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2007/0093672 ('672) (ahora la Patente de EE.UU. N° 7.378.540) y 2007/0112214 ('214) (ahora la Patente de EE.UU. N° 7.288.668) describen procedimientos para

5 producir diversos carbonatos orgánicos, tales como carbonatos de diarilo, incluyendo DPC, en presencia de catalizadores heterogéneos. En la publicación '214, las reacciones necesarias (transesterificación y desproporcionamiento) se realizan en fase líquida en presencia de un catalizador heterogéneo. Los reactores de lecho fijo múltiples para las reacciones de transesterificación y desproporcionamiento se conectan a una columna de destilación única, donde los compuestos ligeros tales como etanol y DEC se eliminan como una fracción de destilado de cabeza y los compuestos de ebullición más alta, incluyendo DPC, se eliminan como una fracción de cola mixta. El DPC se recupera después de la fracción de cola.

10 La Publicación '672 describe un procedimiento para fabricar carbonatos de diarilo y carbonatos de dialquilo realizando las reacciones necesarias en una reacción de dos fases (vapor y líquido) sobre varios catalizadores sólidos para la transesterificación y desproporcionamiento. Las reacciones químicas que producen carbonatos orgánicos se realizan en una serie de reactores de lecho fijo, mientras se realiza separación de coproducto ligero en fase líquida a fase vapor para desplazar la reacción de equilibrio desfavorable hacia el producto deseado. El procedimiento es útil especialmente para la producción de carbonatos de alquilarilo tales como EPC (carbonato de etilfenilo, por sus siglas en inglés) y carbonatos de diarilo tales como DPC (carbonato de difenilo, por sus siglas en inglés). El procedimiento es útil también para la producción de carbonatos de dialquilo tales como DEC. Una serie de reactores de lecho fijo se conectan en diferentes posiciones en una columna de destilación única vía corrientes de corte lateral y corrientes de retorno. La columna de destilación también contiene fases de separación por encima del último reactor en la serie y por debajo del primer reactor en la serie. Los catalizadores heterogéneos se pueden preparar depositando uno o dos óxidos de metal de Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, Mo, V, Sb, etc. sobre soportes porosos, tales como gel de sílice. Los catalizadores heterogéneos también se pueden preparar injertando uno o más compuestos organometálicos de los elementos de Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, Mo, V, Sb, etc. sobre un soporte poroso, que presenta grupos hidroxilo superficiales o una mezcla de grupos hidroxilo y alcoxi.

Otros diversos procedimientos para la producción de carbonatos orgánicos con catalizadores heterogéneos se describen en las Patentes de EE.UU. N° 5.231.212, 5.498.743 y 6.930.195.

25 P. Ball et al. (C<sub>1</sub> Mol. Chem. Vol. 1, 1.984, págs. 95-108) estudiaron la química de la producción de carbonato de dialquilo en presencia de varios catalizadores homogéneos o heterogéneos. Por ejemplo, se produce carbonato de dimetilo por alcoholisis de urea. Se indica dimetóxido de dibutilestaño como un catalizador particularmente eficaz. Se indica que los catalizadores heterogéneos también son eficaces para la química en presencia de cocatalizadores, tales como 4-dimetilaminopiridina y PPh<sub>3</sub>. Los catalizadores heterogéneos indicados son Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sílice. SiO<sub>2</sub> condensada no es un catalizador, sino que llega a ser catalítico en presencia de PPh<sub>3</sub>.

30 En la Patente de EE.UU. N° 7.074.951, se produce carbonato de dialquilo por alcoholisis de urea con un alcohol en presencia de un catalizador complejo de estaño homogéneo en presencia de un disolvente que contiene átomo donador de electrones de ebullición alta, tal como triglimes. Esta patente también demuestra la capacidad para producir DMC de manera continua durante aproximadamente 1.500 horas.

35 La patente europea EP 1629888 y D. Wang et al. (Fuel Processing Tech. 88, 8, 2.007, págs. 807-812) describen que DMC y DEC pueden ser producidos en presencia de óxido de cinc y óxido de cinc soportado sobre sílice. Estas publicaciones no se pronuncian en absoluto acerca de la estabilidad del catalizador o la duración del ciclo del catalizador.

40 La desactivación del catalizador durante las reacciones de transesterificación y desproporcionamiento puede ser producida por la deposición de polímeros pesados sobre la superficie del catalizador y los poros. La velocidad de desactivación del catalizador por deposición de polímero aumenta con la concentración de carbonato de alquilarilo y carbonato de diarilo o ambos en una mezcla de reacción. La despolimerización de polímeros sobre los catalizadores heterogéneos se describe en la publicación '672. Sin embargo, la despolimerización puede dar como resultado sólo una recuperación parcial de la actividad del catalizador sólido.

45 Las Patentes de EE.UU. N° 6.768.020 y 6.835.858 describen procedimientos para preparar carbonatos de dialquilo y co-producto propilenglicol por reacción de carbonato de propileno con DMC, agua o ambos, en presencia de catalizador sólido tal como óxido de lantano y óxido de cinc soportado sobre alúmina, sílice, etc. La inestabilidad del catalizador se resuelve parcialmente en la Patente de EE.UU. N° 6.768.020 depositando una gran cantidad de óxido de lantano sobre un soporte tal como alúmina y sílice.

50 La Patente de EE.UU. 20050203307A1 describe un procedimiento para la producción de carbonatos de dialquilo a partir de la reacción de alcohol, por ejemplo, alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, con urea en el que el agua y las impurezas de carbamatos de amonio en la alimentación se retiran en un pre-reactor.

55 La Patente de EE.UU. 20040059083A1 describe un procedimiento integrado para la producción de un carbonato de dialquilo y un diol a partir de un óxido de alquileo, dióxido de carbono y un alcohol monohídrico alifático en el que se hace reaccionar primero un óxido de alquileo con dióxido de carbono en presencia de un catalizador de carbonatación exento de halógeno para proporcionar un correspondiente carbonato cíclico y el carbonato cíclico se hace reaccionar después con un alcohol monohídrico alifático en presencia del catalizador de carbonatación y/o un catalizador de transesterificación y reciclando el catalizador de carbonatación para proporcionar un correspondiente

carbonato de dialquilo y diol, en el que el producto de carbonato de dialquilo presenta una concentración de halógeno de aproximadamente 5 ppm o menor.

5 Una técnica favorecida para compensar la desactivación del catalizador es el aumento de la temperatura de reacción a medida que se desactiva el catalizador. Esta técnica, desafortunadamente, acelera con frecuencia la desactivación de los catalizadores heterogéneos.

Se requiere generalmente una realización estable, larga, de un catalizador sólido para producción comercial usando un catalizador heterogéneo. Los costes del catalizador, inactividad asociada al reemplazo del catalizador, y otros factores como se conoce en la técnica dictan que los catalizadores heterogéneos presenten una vida útil mínima, típicamente mayor que 3 meses, 6 meses o un año, dependiendo del procedimiento.

10 Aunque la catálisis heterogénea de diversas reacciones de transesterificación es posible, como se describe por las diversas patentes y publicaciones anteriores, no indican longevidad o duración del ciclo del catalizador. Es la experiencia del presente autor que dichos catalizadores heterogéneos presentan duraciones del ciclo indeseablemente cortas.

15 De acuerdo con esto, existe una necesidad de procedimientos de transesterificación y/o desproporcionamiento usando catalizadores heterogéneos con realización del catalizador mejorada.

### Sumario de la descripción.

20 En un aspecto, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a un procedimiento de alcoholisis, incluyendo el procedimiento: alimentar agentes reaccionantes y una cantidad traza de compuesto organometálico soluble a un reactor que comprende un catalizador de alcoholisis sólido; en el que el compuesto organometálico soluble y el catalizador de alcoholisis sólido comprenden cada uno independientemente un elemento del Grupo II a Grupo VI. El catalizador sólido y el compuesto organometálico pueden incluir el mismo elemento del Grupo II a Grupo VI en algunas realizaciones.

25 En otro aspecto, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a un procedimiento para la producción de carbonatos de dialquilo, incluyendo el procedimiento: alimentar un alcohol y un agente reaccionante de alcoholisis que comprende al menos uno de urea, un carbamato orgánico y un carbonato cíclico a una primera zona de reacción que comprende un catalizador de alcoholisis sólido; alimentar un compuesto organometálico soluble a la primera zona de reacción, en el que el catalizador de alcoholisis sólido y el compuesto organometálico soluble comprenden independientemente cada uno un elemento del Grupo II a Grupo VI.

30 En otro aspecto, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a un procedimiento para la producción de carbonato de diarilo, incluyendo el procedimiento: alimentar un hidroxicompuesto aromático y un carbonato de dialquilo a una primera zona de reacción que comprende un catalizador de transesterificación sólido y alimentar un compuesto organometálico soluble a la primera zona de reacción, en el que el catalizador de transesterificación sólido y el compuesto organometálico soluble comprenden cada uno independientemente un elemento del Grupo II a Grupo VI.

35 En otro aspecto, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a un procedimiento para la producción de un carbonato de alquilarilo, incluyendo el procedimiento: alimentar un hidroxicompuesto aromático y un carbonato de dialquilo a una primera zona de reacción que comprende un catalizador de transesterificación sólido y alimentar un compuesto organometálico soluble a la primera zona de reacción, en el que el catalizador de transesterificación sólido y el compuesto organometálico soluble comprenden cada uno independientemente un elemento del Grupo II a Grupo VI.

45 En otro aspecto, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a un procedimiento para la producción de biodiesel, incluyendo el procedimiento: alimentar un alcohol y un glicérido a una primera zona de reacción que comprende un catalizador de transesterificación sólido y alimentar un compuesto organometálico soluble a la primera zona de reacción, en el que el catalizador de transesterificación sólido y el compuesto organometálico soluble comprenden cada uno independientemente un elemento del Grupo II a Grupo VI.

50 En otro aspecto, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a un procedimiento para la producción de un carbonato de alquilarilo, incluyendo el procedimiento: alimentar un hidroxicompuesto aromático y un carbonato de dialquilo a una primera zona de reacción que comprende un catalizador de transesterificación sólido y alimentar un compuesto organometálico soluble a la primera zona de reacción, en el que el catalizador de transesterificación sólido y el compuesto organometálico soluble comprenden cada uno independientemente un elemento del Grupo II a Grupo VI.

55 En otro aspecto, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a un procedimiento para la producción de biodiesel, incluyendo el procedimiento: alimentar un alcohol y un glicérido a una primera zona de reacción que comprende un catalizador de transesterificación sólido y alimentar un compuesto organometálico soluble a la primera zona de reacción, en el que el catalizador de transesterificación sólido y el compuesto organometálico soluble comprenden cada uno independientemente un elemento del Grupo II a Grupo VI.

En otro aspecto, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a un procedimiento para reactivar un catalizador de alcoholisis sólido gastado, incluyendo el procedimiento: retirar los materiales poliméricos depositados sobre el catalizador y redepositar metales catalíticamente activos sobre el catalizador sólido.

- 5 En otro aspecto, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a un procedimiento para la producción de carbonato de diarilo, incluyendo: hacer reaccionar un epóxido y dióxido de carbono en una primera zona de reacción para formar primer producto de reacción que comprende un carbonato cíclico; transesterificar el carbonato cíclico con etanol en presencia de un primer catalizador de transesterificación en una segunda zona de reacción para formar un segundo producto de reacción que comprende carbonato de dietilo y glicol; separar el segundo producto de reacción para recuperar una primera fracción de carbonato de dietilo y una primera fracción de glicol; transesterificar al menos una porción de la primera fracción de carbonato de dietilo con un arilhidroxicompuento en presencia de un segundo catalizador de transesterificación en una tercera zona de reacción para formar un tercer producto de reacción que comprende carbonato de etilarilo y etanol; separar el tercer producto de reacción para recuperar una fracción de carbonato de etilarilo y una primera fracción de etanol; desproporcionar al menos una porción de la fracción de carbonato de etilarilo en presencia de un catalizador de desproporcionamiento en una cuarta zona de reacción para formar un cuarto producto de reacción que comprende carbonato de diarilo y carbonato de dietilo; separar el cuarto producto de reacción para recuperar una fracción de carbonato de diarilo y una segunda fracción de carbonato de dietilo; reciclar al menos una porción de la primera fracción de etanol a la segunda zona de reacción y reciclar al menos una porción de la segunda fracción de carbonato de dietilo a la tercera zona de reacción.
- 10
- 15
- 20 En otro aspecto, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a un procedimiento para la producción de carbonato de diarilo, incluyendo: hacer reaccionar amoníaco y dióxido de carbono en una primera zona de reacción para formar primer producto de reacción que comprende una urea; transesterificar la urea con etanol en presencia de un primer catalizador de transesterificación en una segunda zona de reacción para formar un segundo producto de reacción que comprende carbonato de dietilo y amoníaco; separar el segundo producto de reacción para recuperar una primera fracción de carbonato de dietilo y una primera fracción de amoníaco; transesterificar al menos una porción de la primera fracción de carbonato de dietilo con un arilhidroxicompuento en presencia de un segundo catalizador de transesterificación en una tercera zona de reacción para formar un tercer producto de reacción que comprende carbonato de etilarilo y etanol; separar el tercer producto de reacción para recuperar una fracción de carbonato de etilarilo y una fracción de etanol; desproporcionar al menos una porción de la fracción de carbonato de etilarilo en presencia de un catalizador de desproporcionamiento en una cuarta zona de reacción para formar un cuarto producto de reacción que comprende carbonato de diarilo y carbonato de dietilo; separar el cuarto producto de reacción para recuperar una fracción de carbonato de diarilo y una segunda fracción de carbonato de dietilo; reciclar al menos una porción de la fracción de etanol a la segunda zona de reacción y reciclar al menos una porción de la segunda fracción de carbonato de dietilo a la tercera zona de reacción.
- 25
- 30
- 35 Otros aspectos y ventajas serán evidentes a partir de la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas.

#### **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es un diagrama de flujo del procedimiento simplificado que ilustra un procedimiento para la producción de carbonatos de diarilo según realizaciones descritas en la presente memoria.

- 40 La Figura 2 es un diagrama de flujo del procedimiento simplificado que ilustra un procedimiento para la producción de carbonatos de diarilo según realizaciones descritas en la presente memoria.

La Figura 3 es un diagrama de flujo del procedimiento simplificado que ilustra un procedimiento para la producción de carbonatos de diarilo según realizaciones descritas en la presente memoria.

La Figura 4 es una representación gráfica de transesterificación usando un catalizador homogéneo.

- 45 La Figura 5 es una representación gráfica de actividad catalítica siguiendo a reactivación del catalizador según realizaciones descritas en la presente memoria.

La Figura 6 es una representación gráfica de actividad del catalizador sólido cuando se añade una cantidad traza de compuesto organometálico soluble al reactor de acuerdo con realizaciones descritas en la presente memoria.

- 50 La Figura 7 compara gráficamente la actividad del catalizador heterogéneo con la actividad del catalizador sólido cuando se añade una cantidad traza de compuesto organometálico soluble al reactor de acuerdo con realizaciones descritas en la presente memoria.

La Figura 8 es una representación gráfica de actividad del catalizador sólido cuando se añade una cantidad traza de compuesto organometálico soluble al reactor según realizaciones descritas en la presente memoria.

- 55 Las Figuras 9A y 9B son una representación gráfica de la actividad del catalizador sólido durante la producción de EPC y DPC, respectivamente, cuando se añade una cantidad traza de compuesto organometálico soluble al reactor según las realizaciones descritas en la presente memoria.

La Figura 10 es una representación gráfica de actividad de catalizador heterogéneo durante la producción de DPC en el caso de que se injerte el catalizador de manera simultánea mientras se realiza una reacción de transesterificación.

5 La Figura 11 ilustra gráficamente la conversión de EPC en DPC y DEC en ausencia de catalizadores sólidos según realizaciones descritas en la presente memoria.

La Figura 12 presenta gráficamente los resultados de la alcoholisis de carbonato de propileno con etanol para producir DEC y propilenglicol en presencia de un catalizador sólido según realizaciones descritas en la presente memoria.

La Figura 13 presenta los resultados de la producción de DEC usando un catalizador homogéneo.

10 La Figura 14 presenta los resultados de la producción de DEC usando un catalizador sólido según realizaciones descritas en la presente memoria.

La Figura 15 es un diagrama de flujo del procedimiento simplificado para la producción de carbonatos de dialquilo usando un catalizador sólido según realizaciones descritas en la presente memoria.

15 La Figura 16 presenta los resultados de la producción de DEC a partir de carbamato de etilo usando un catalizador sólido según realizaciones descritas en la presente memoria.

La Figura 17 presenta los resultados de la alcoholisis de aceite de colza con metanol usando un catalizador sólido según realizaciones descritas en la presente memoria.

20 La Figura 18 es un diagrama de flujo del procedimiento simplificado para la producción continua de DEC y co-producto de propilenglicol por realización de alcoholisis de carbonato de propileno con etanol en presencia de un catalizador sólido según realizaciones descritas en la presente memoria.

La Figura 19 es un diagrama de flujo de bloque simplificado que ilustra el procedimiento para la producción de carbonato de difenilo (DPC) según realizaciones descritas en la presente memoria.

La Figura 20 es un diagrama de flujo de bloque simplificado que ilustra el procedimiento integrado para la producción de carbonato de difenilo (DPC) según realizaciones descritas en la presente memoria.

25 La Figura 21 presenta gráficamente los resultados de la alcoholisis de carbonato de propileno con etanol para producir DEC y propilenglicol en presencia de un catalizador sólido según realizaciones descritas en la presente memoria.

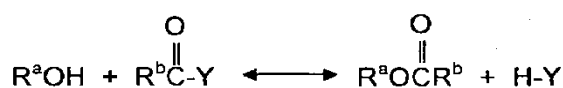
La Figura 22 presenta los resultados de la producción de DEC a partir de carbamato de etilo usando un catalizador sólido según realizaciones descritas en la presente memoria.

30 La Figura 23 ilustra gráficamente los resultados de la transesterificación catalítica de DEC con fenol para producir EPC, un producto intermedio en el procedimiento de producción de DPC.

La Figura 24 ilustra gráficamente los resultados del desproporcionamiento catalítico de EPC para producir DPC y DEC.

### Descripción Detallada

35 En un aspecto, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a procedimientos de alcoholisis, transesterificación y/o desproporcionamiento usando catalizadores sólidos. Como se usa en la presente memoria, se utiliza el término alcoholisis para representar diversas reacciones químicas en las que está implicado un compuesto de hidroxilo orgánico (alcohol) como uno de dos agentes reaccionantes para producir un producto y un co-producto. La alcoholisis se puede definir como rotura de enlaces (C - Y) entre un átomo de carbono y un heteroátomo Y de moléculas por una molécula de alcohol (ROH). Las alcoholisis son reacciones que implican grupos carbonilo de una molécula y el propio grupo carbonilo es retenido en la molécula de producto. Por lo tanto, el átomo de C del enlace C - Y es el átomo de carbono del grupo carbonilo de una molécula. La alcoholisis en general es una reacción reversible y se puede presentar como sigue:

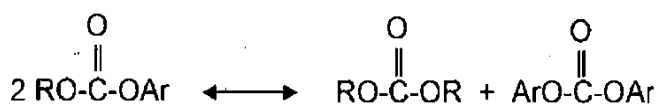
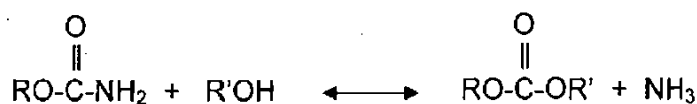
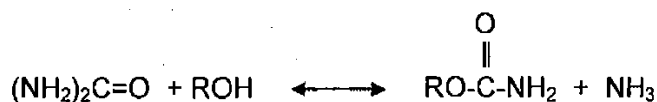
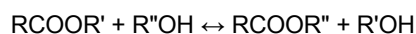
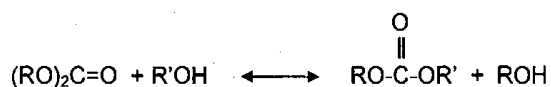


45 donde Y es un heteroátomo o un heteroátomo de un grupo funcional y R<sup>b</sup> es alquilo, arilo o un grupo funcional que tiene uno o más heteroátomos.

Los ejemplos de reacciones de alcoholisis son la reacción de un alcohol con diésteres de ácido carbónico, ésteres de ácidos carboxílicos, urea y carbamatos. La alcoholisis de un carbonato de dialquilo (referido con frecuencia como transesterificación en la bibliografía) con fenol produce carbonato de alquilarilo y un alcohol. La alcoholisis de un

éster de ácido carboxílico con un alcohol intercambia el grupo alquilo del éster con el grupo alquilo de la molécula de alcohol y produce una nueva molécula de alcohol. La alcoholisis de urea con un alcohol produce un carbamato orgánico y amoníaco. La alcoholisis de un carbamato orgánico con un alcohol produce un carbonato de dialquilo y amoníaco. Ejemplos específicos de reacciones de alcoholisis son la transesterificación de DEC con fenol para producir EPC y etanol, alcoholisis de urea o carbamato orgánico con un alcohol para producir carbamato orgánico o carbonato de dialquilo y amoníaco, transesterificación de triglicérido con metanol para producir ésteres metílicos (biodiesel) y glicerina.

Aunque el desproporcionamiento de diésteres de ácido carbónico asimétricos y la reacción de un carbonato de dialquilo con una amina orgánica no implica un alcohol como agente reaccionante, se considera aquí que estos tipos de reacciones se definen también como reacciones de alcoholisis también por conveniencia, debido a que los grupos RA (R es alquilo o arilo y A es átomo de oxígeno o átomo de nitrógeno) están implicados en los mecanismos de reacción a nivel molecular. Por lo tanto, la transesterificación y el desproporcionamiento se usan como sinónimos de alcoholisis cuando sea necesario para la descripción de varias realizaciones. Algunas reacciones de alcoholisis mencionadas anteriormente se pueden representar por las siguientes reacciones:



En otro aspecto, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a una nueva técnica para mantener la actividad catalítica para un catalizador sólido durante un tiempo de ciclo prolongado. El tiempo del ciclo o la duración del ciclo de un catalizador sólido en la presente memoria se define que es el periodo de tiempo durante el cual se puede usar de manera continua un catalizador sólido sin interrupción para una reacción química deseada. Por ejemplo, si un catalizador requiere la regeneración o el reemplazo del catalizador después de un uso continuo de 6 meses, la duración o el tiempo del ciclo del catalizador es 6 meses. Según la técnica descrita en la presente memoria, los catalizadores sólidos para procedimientos de alcoholisis pueden retener actividad catalítica durante un tiempo del ciclo prolongado, tal como mayor que 3 meses, 6 meses, 1 año, 1,5 años y 2 años o más, en varias realizaciones.

Durante la transesterificación de DEC con fenol, se observó desactivación de catalizadores heterogéneos (un óxido de titanio y un óxido de niobio y óxido de titanio mezclados soportados sobre sílice) por el presente autor e indicado en el Ensayo 4 de la publicación '672. La despolimerización de polímero acumulado sobre el catalizador para mejorar la actividad catalítica también se demostró en el Ensayo 6B de la publicación '672. Sin embargo, la regeneración del catalizador por despolimerización dio como resultado sólo una recuperación parcial de la actividad catalítica original. La naturaleza de la desactivación catalítica no se comprendía completamente en ese momento.

Se ha encontrado sorprendentemente que los catalizadores de transesterificación heterogéneos, tales como los catalizadores heterogéneos para preparar DPC, se desactivan debido a dos principales causas: deposición del polímero y lixiviación de componente de metal catalíticamente activo. Los catalizadores heterogéneos para preparar carbonato de dialquilo por transesterificación de un carbonato cíclico con un alcohol se desactivan principalmente debido a lixiviación de componentes de metal catalíticamente activos.

Durante las reacciones de alcoholisis o transesterificación sobre catalizadores heterogéneos, los componentes de metal catalíticamente activos sobre los catalizadores sólidos pueden lixiviarse de los catalizadores de óxido de metal heterogéneos y catalizadores organometálicos inmovilizados sobre varios soportes porosos en el medio de reacción en las condiciones de reacción, dando como resultado desactivación catalítica permanente. Esto da como resultado una vida del catalizador inaceptablemente corta para catalizadores heterogéneos comerciales que se pueden usar



para la producción continua de diversos carbonatos orgánicos. Adicionalmente, como se mencionó anteriormente, la deposición de polímero también puede afectar a la realización de un catalizador de transesterificación. Un modo más de desactivación catalítica es el envenenamiento.

5 Un catalizador heterogéneo que se tiene que usar en un reactor de lecho fijo comercial debe presentar una longevidad razonable durante tanto el tiempo del ciclo como el tiempo de servicio total. En ausencia de envenenamiento, y si no hay o hay poca deposición de polímeros sobre un catalizador heterogéneo, la velocidad de disolución de un componente de metal activo a partir de un catalizador heterogéneo puede determinar la longevidad del catalizador.

10 Las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a procedimientos para mantener una actividad del catalizador sólido constante o casi constante durante un periodo de tiempo prolongado aceptable para la producción continua de diversos compuestos orgánicos a una escala comercial. Tales procedimientos pueden ser particularmente útiles para la producción continua de varios carbonatos orgánicos, tales como carbonatos de diarilo, carbonatos de dialquilo y carbonatos de alquilarilo, así como en otras reacciones de transesterificación, tales como para la producción de biodiesel. Las realizaciones seleccionadas descritas en la presente memoria se refieren a procedimientos para mantener la actividad catalítica estable durante un periodo de tiempo prolongado para reactores comerciales grandes para producción continua de carbonatos orgánicos, ésteres de ácidos carboxílicos o carbamatos orgánicos.

20 La nueva técnica para mantener la actividad catalítica para un catalizador sólido durante un tiempo de ciclo prolongado es que añadir una cantidad traza de componentes de metal activo solubles a la corriente de alimentación líquida a un reactor que contiene catalizador sólido puede dar como resultado una actividad catalítica constante o casi constante durante periodos prolongados de tiempo de ciclo. Se encontró inesperadamente que añadir una cantidad traza de componentes de metal activo solubles a la corriente de alimentación líquida a un reactor que contiene catalizador sólido puede contrarrestar con eficacia la pérdida de metal debido a lixiviación de metal de los catalizadores sólidos, tal como por deposición de nuevo de componente de metal activo sobre el catalizador, dando como resultado una actividad catalítica constante o casi constante durante periodos prolongados de tiempo de ciclo. Por ejemplo, los esfuerzos actuales por el presente autor indican que se puede mantener la actividad catalítica durante más de un año por adición de una cantidad traza de compuestos de metal activo solubles a la corriente de alimentación líquida alimentada a reactores de lecho fijo o de lecho móvil que contienen un catalizador sólido.

30 La cantidad de compuesto de metal activo requerida para mantener la actividad de un catalizador sólido puede oscilar desde menos de 1 ppm a aproximadamente 3.000 ppm, dependiendo del componente de metal activo específico, los agentes reaccionantes y otros componentes de alimentación. La cantidad de metal activo en la alimentación, tal como para la producción de carbonatos orgánicos por transesterificación, puede ser uno, dos o más órdenes de magnitud menor que la concentración de catalizador homogéneo alimentado para un procedimiento comparable usando sólo catalizador homogéneo. En algunas realizaciones, el compuesto de metal activo puede ser alimentado a una tasa de 1 a 400 ppm en peso; 10 a 300 ppm en peso en otras realizaciones; 15 a 200 ppm en peso en otras realizaciones; 20 a 150 ppm en peso en otras realizaciones y de 30 a 100 ppm en peso en otras realizaciones más, basado en el peso total del líquido que entra en la zona de reacción catalítica.

40 Por ejemplo, cuando un catalizador sólido incluye un metal activo, tal como un metal del Grupo II-VI, se puede alimentar una cantidad traza de un compuesto organometálico soluble que tiene el mismo metal activo del Grupo II-VI al reactor para mantener la actividad del catalizador sólido. Como un ejemplo específico, en el caso de que un catalizador sólido incluya titanio como un metal activo, se puede usar un compuesto organometálico soluble con titanio.

45 En el caso de que se use una serie de reactores, tal como un reactor de transesterificación en serie con un reactor de desproporcionamiento, se puede alimentar una cantidad traza de compuesto organometálico soluble a uno o ambos reactores para mantener la actividad catalítica en los respectivos reactores. En algunas realizaciones, por alimentación de una cantidad traza de compuesto organometálico soluble a sólo el primer reactor en una serie de reactores, se puede mantener la actividad del catalizador sólido en cada uno de los reactores. Por ejemplo, en el caso de que un reactor de transesterificación incluya un catalizador de óxido mixto sólido de titanio y niobio y un reactor de desproporcionamiento contenga un alcóxido de titanio sólido injertado sobre sílice, añadiendo una cantidad traza de compuesto de organotitanio soluble o un compuesto de titanio soluble, tal como oxialcóxido de titanio, al primer reactor, se puede prolongar el tiempo del ciclo de ambos tipos de catalizadores sólidos.

55 El compuesto organometálico soluble se puede recuperar y reciclar, si se desea. En algunas realizaciones, puede no ser económico recuperar el metal activo de las corrientes de efluente del reactor para reciclar. Cuando se recupera, el componente de metal activo en la corriente de efluente del reactor se puede recuperar de la corriente de cola de hidrocarburos pesados como un material sólido y convertirse en un compuesto organometálico soluble, que puede ser reciclado al reactor, tal como haciendo reaccionar el material sólido recuperado con carbonato orgánico o una mezcla de carbonato orgánico y alcohol a una temperatura elevada. El compuesto organometálico recuperado, por ejemplo, puede ser un alcóxido de metal, alcóxialquilcarbonato de metal (sal metálica de monoéster de ácido carbónico), oxialcóxido de metal o una mezcla de los mismos.

La vida prolongada del catalizador sólido de alcoholisis lograda así puede dar como resultado procedimientos de catalizador sólido comercialmente viables para la producción de carbonatos orgánicos, entre procedimientos de alcoholisis y/u otros procedimientos de transesterificación. Se pueden realizar ahorros significativos debido a tiempo prolongado de ciclo de los catalizadores y requerimientos de separación disminuidos (menores operaciones unitarias, dando como resultado ahorros de capital potencial y de costes de operación).

La deposición de polímero sobre catalizadores sólidos también puede causar la pérdida de actividad catalítica. En tal caso, se puede regenerar un catalizador desactivado por técnicas de despolimerización descritas en la presente memoria y en la Publicación de la Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2007/0093672. La despolimerización también puede ocasionar pérdida de metal. En el caso de seguir despolimerización en el caso de que el catalizador heterogéneo no recupere la actividad catalítica a un nivel aceptable de la actividad original, el catalizador heterogéneo puede requerir la redeposición de metal, tal como por técnicas de reactivación de catalizador descritas en la presente memoria.

Siempre que haya desactivación catalítica ocasionada por tanto deposición de polímero como lixiviación de metal, se puede restaurar la actividad catalítica por técnicas de regeneración y reactivación de catalizador descritas en la presente memoria. La reactivación catalítica consta de dos etapas: despolimerización y acondicionamiento de la superficie en la primera etapa y redeposición de metal en la segunda etapa. En la primera etapa, se somete el catalizador sólido desactivado a despolimerización para eliminar los polímeros sobre el catalizador sólido y después acondicionar la superficie por secado. En la segunda etapa, se realiza redeposición de componente de metal activo para compensar la pérdida de metal. La reactivación de catalizador desactivado se discutirá con más detalle más adelante.

En el caso de que se considere la reactivación y/o regeneración de catalizador, puede ser beneficioso tener múltiples reactores en paralelo de manera que se permita la producción continua durante los procedimientos de reactivación y recuperación del catalizador.

Como se describió anteriormente, los procedimientos de alcoholisis, transesterificación y desproporcionamiento de sólido descritos en la presente memoria pueden incluir alimentar agentes reaccionantes y una cantidad traza de compuestos de metal activo solubles a un reactor que contiene un catalizador sólido y poner en contacto los agentes reaccionantes en presencia del catalizador sólido para alcoholizar, transesterificar o desproporcionar al menos una porción de los agentes reaccionantes. Dichos procedimientos de alcoholisis, transesterificación o desproporcionamiento pueden incluir, por ejemplo, reacciones para la producción de carbonatos de dialquilo, carbonatos de diarilo, carbonatos de alquilarilo, biodiésels, ésteres orgánicos y carbamatos de N-arilalquilo, entre otras reacciones.

Aunque se describe con respecto a las reacciones de alcoholisis, transesterificación y desproporcionamiento en general anteriormente, la extensión de tales procedimientos a la producción de carbonatos orgánicos se detalla a continuación. Las publicaciones de Solicitud de Patente de EE.UU. 2007/0093672 ('672) y 2007/0112214 ('214), como se indicó anteriormente, describen procedimientos para la producción de carbonatos orgánicos usando catalizadores heterogéneos. Cada uno de estos se incorpora por la presente como referencia.

Producción de carbonato orgánico y carbamato orgánico.

Se pueden producir de manera continua carbonatos orgánicos o carbamatos orgánicos usando sistemas de reactor único o múltiple en presencia de un catalizador sólido o dos catalizadores sólidos diferentes. El catalizador o los catalizadores sólidos requieren añadir una cantidad traza de compuesto de metal activo soluble a la corriente de alimentación del reactor para obtener un tiempo de ciclo del catalizador prolongado. Los catalizadores sólidos pueden tener cualquiera forma física y pueden incluir varios compuestos organometálicos inmovilizados sobre soportes porosos y/u óxidos que contienen un elemento o múltiples elementos del Grupo II, III, IV, V y VI soportados sobre un soporte poroso adecuado. Los catalizadores pueden ser catalizadores ácidos o catalizadores básicos. La cantidad total de metal o componentes de metal catalíticamente activos sobre un catalizador soportado puede oscilar desde aproximadamente 0,02% en peso a aproximadamente 20% en peso en algunas realizaciones; de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 10% en peso en otras realizaciones. Otro tipo de materiales catalítico sólidos útiles en realizaciones descritas en la presente memoria son estructuras orgánicas de metal (las MOF, por sus siglas en inglés), que comprenden uno o más elementos del Grupo II a VI y estructuras orgánicas. Las MOF pueden servir como tanto catalizadores sólidos como soportes catalíticos según varias realizaciones.

Los reactores usados en las realizaciones descritas en la presente memoria pueden incluir cualquier dispositivo físico o una combinación de dos o más dispositivos. Los reactores pueden presentar varios dispositivos internos para separación vapor-líquido y tráfico de vapor/líquido.

Por adición de una cantidad traza de compuesto de metal activo soluble a una corriente de alimentación, se puede mantener la actividad catalítica estable durante tiempos de ciclo sorprendentemente largos. Por ejemplo, la adición de cantidades traza de un compuesto de metal activo soluble a corrientes alimentadas a un reactor de lecho fijo para producir mezclas de carbonato de etilfenilo y carbonato de difenilo puede dar como resultado un tiempo de ciclo de más de 14 meses en el tiempo de funcionamiento. Dicha realización de catalizador estable puede dar como

resultado una mayor productividad de un producto deseado. En realizaciones con una serie de reactores, se puede añadir una cantidad traza de un componente de metal activo sólo a la corriente de alimentación al primer reactor. Para un sistema de reactores múltiples paralelos, se puede añadir una cantidad traza de un componente de metal activo a todos los reactores.

- 5 Los componentes de metal activo pueden incluir un compuesto o una mezcla de compuestos que contiene uno o más metales del Grupo II, III, IV, V y VI de la Tabla Periódica. Los ejemplos de metales activos incluyen Mg, Ca, Zn, La, Ac, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Nb, W, Sn, Pb, Sb, etc. El compuesto de metal activo debería ser soluble en la mezcla de reacción o, al menos, formar una emulsión/disolución coloidal. Las cantidades de metal traza en la corriente de alimentación pueden ser suficientemente bajas de manera que sea económicamente innecesario recuperar metal de la corriente del procedimiento para reciclar, aunque se puede elegir hacerlo.

10 Si es necesario, se puede reactivar un catalizador desactivado en un reactor in situ en un tiempo relativamente corto, de manera que esté listo para reemplazar otro reactor en servicio o para reanudar el servicio. Por lo tanto, las realizaciones de los procedimientos descritos en la presente memoria pueden requerir un reactor de repuesto, dependiendo de la duración del ciclo del catalizador y otros factores.

- 15 Los procedimientos descritos en la presente memoria pueden ser útiles en particular para la producción continua de carbonatos de diarilo, tales como carbonato de difenilo (DPC), carbonatos de alquilarilo, tales como carbonato de etilfenilo (EPC) o carbonatos de dialquilo, tales como carbonato de dietilo (DEC) o carbonato de dimetilo (DMC). La reacción para producir carbonato de diarilo se puede realizar en una pluralidad de zonas de reacción, tales como una primera y una segunda zona de reacción. La primera zona de reacción sirve para realizar transesterificación principalmente de un carbonato de dialquilo con un alcohol aromático para producir un carbonato de alquilarilo, aunque también se puede producir una pequeña cantidad de carbonato de diarilo. La segunda zona de reacción sirve para realizar el desproporcionamiento de un carbonato de alquilarilo para producir carbonato de diarilo y carbonato de dialquilo. La presencia de un catalizador sólido en la segunda zona de reacción no es necesaria, aunque se puede elegir usar un catalizador sólido.

- 25 Se pueden producir carbonatos de dialquilo, tales como DMC o DEC, por realización de transesterificación de un carbonato cíclico, tal como carbonato de propileno o carbonato de etileno, con metanol o etanol de una manera similar. Las reacciones que producen carbonato de diarilo y carbonato de dialquilo se realizan en un sistema de reactores múltiples con unidades de separación de material para recuperar los productos de las mezclas de reacción. Los agentes reaccionantes y los compuestos intermedios no reaccionados se pueden recuperar para reciclar o agotar por realización de un segundo desproporcionamiento o una segunda transesterificación. Se puede separar fenol no reaccionado en la mezcla de reacción líquida a partir de la zona de transesterificación previamente a realizar desproporcionamiento de carbonato de alquilfenilo después de realizar desproporcionamiento. Adicionalmente, hay varias opciones para purgar el subproducto alquil fenil éter del sistema de reacción. La disposición apropiada de los reactores con unidades de separación de material está dentro del conocimiento de los expertos en la materia.

- 30 Las reacciones se realizan preferiblemente como un sistema de fase mixta, donde los agentes reaccionantes y los productos son líquido y vapor, para desplazar el equilibrio en la dirección deseada. Alternativamente, se puede realizar una reacción en fase líquida, tal como en el caso de que no haya o haya poca ventaja en desplazar la reacción de equilibrio debido a puntos de ebullición mayores de los productos de reacción que un intervalo preferido de temperaturas para realizar la reacción.

- 35 Las realizaciones descritas en la presente memoria también pueden ser útiles en la producción de carbonatos orgánicos, tales como carbonato de etilfenilo, carbonato de metilfenilo y carbonato de difenilo, por realización de transesterificación de carbonatos de dialquilo, tales como carbonato de dietilo o carbonato de dimetilo, con fenol y desproporcionamiento de un carbonato de alquilarilo, tal como carbonato de etilfenilo o carbonato de metilfenilo, para producir carbonato de difenilo.

- 40 Las realizaciones descritas en la presente memoria también pueden ser útiles en la producción de carbonato de dialquilo, tal como carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo, por transesterificación de un carbonato cíclico con un alcohol. En otras realizaciones para la producción de carbonatos de dialquilo, se puede producir carbonato de dialquilo por alcoholisis de urea con un alcohol en presencia de un catalizador sólido. Por ejemplo, en la Patente de EE.UU. N° 7.074.951, se produce carbonato de dialquilo usando un catalizador complejo de organoestaño homogéneo en presencia de un disolvente que contiene átomo donador de electrones de alta ebullición; dicho procedimiento se puede realizar sobre catalizadores sólidos de acuerdo con realizaciones descritas en la presente memoria. Diversos carbamatos orgánicos, tales como un carbamato de N-arilalquilo, se pueden producir también ventajosamente haciendo reaccionar un carbonato de dialquilo con una amina aromática en presencia de un catalizador sólido de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente memoria.

55 Se puede usar cualquier tipo de reactores para realizar las reacciones descritas en la presente memoria. Los ejemplos de reactores adecuados para realizar las reacciones que implican reacciones de carbonato orgánico o carbamatos orgánicos pueden incluir reactores de columnas de destilación, reactores de columnas de destilación de paredes divididas, reactores de lecho fijo tubulares tradicionales, reactores de columnas de burbuja, reactores de

suspensión provistos de o sin una columna de destilación, reactores de flujo pulsado, columnas de destilación catalítica en las que los catalizadores sólidos en suspensión fluyen bajando la columna o cualquier combinación de estos reactores.

5 Los sistemas de reactores múltiples útiles en realizaciones descritas en la presente memoria pueden incluir una serie de reactores múltiples o múltiples reactores en paralelo para la primera zona de reacción. Si se produce un producto a partir de los agentes reaccionantes vía un producto intermedio, tal como un carbonato de alquilarilo, la primera zona de reacción puede servir para producir principalmente el compuesto intermedio, aunque se puede producir simultáneamente una cantidad minoritaria de producto de reacción final en la primera zona de reacción.

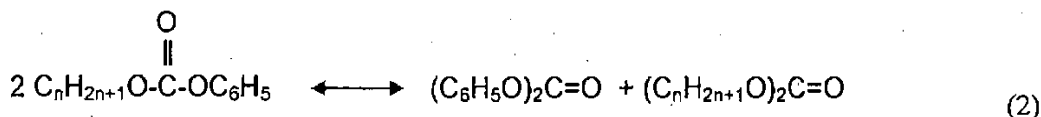
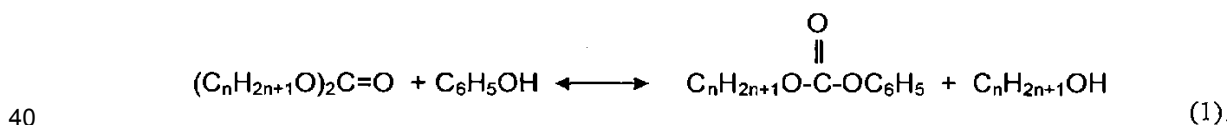
10 La corriente del procedimiento de la primera zona de reacción, después de eliminar el alcohol y carbonato de dialquilo, entra en la segunda zona de reacción, donde se produce carbonato de diarilo junto con carbonato de dialquilo coproducto. Mientras se elimina producto de reacción más ligero de la zona de reacción catalítica, se puede realizar simultáneamente la transesterificación, desplazando la reacción de equilibrio hacia la reacción adelante.

15 Las reacciones que producen carbonatos orgánicos o carbamatos orgánicos se realizan típicamente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 104°C a aproximadamente 260°C (aproximadamente 220°F a aproximadamente 500°F) en algunas realizaciones; de 121°C a aproximadamente 232°C (aproximadamente 250°F a aproximadamente 450°F) en otras realizaciones. La presión para una reacción depende de los puntos de ebullición de los agentes reaccionantes y los productos, el tipo de reactor que se tiene que usar y si existe fase líquida o doble (vapor/líquido) en la zona de reacción. En general, las presiones del reactor pueden estar en el intervalo de presión subatmosférica a aproximadamente 22 bar (aproximadamente 319 psia) en algunas realizaciones y de aproximadamente 0,005 bar a aproximadamente 17 bar (0,1 psia a aproximadamente 250 psia) en otras realizaciones. En una clase de realizaciones, se pueden realizar reacciones usando un disolvente adecuado que no interfiera con la separación de productos de reacción.

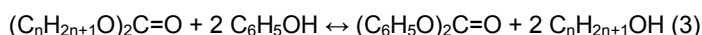
25 En realizaciones seleccionadas, las realizaciones descritas en la presente memoria son útiles en particular para la producción continua de carbonatos de diarilo a partir de un carbonato de dialquilo y un hidroxicompuento aromático, tal como la producción de carbonato de difenilo (DPC) a partir de un carbonato de dialquilo y fenol. Una ruta para producir DPC es la reacción de carbonato de dietilo (DEC) con fenol en presencia de uno o más catalizadores sólidos. Las ventajas de producir DPC usando DEC pueden incluir ahorro de energía y ahorro de material para la construcción de una planta debido a que la separación de materiales de un azeótropo no es necesaria. Todos los materiales requieren energía para producirlos. Así, se considera que es "ecológico" ahorrar materiales de construcción y energía. Por el contrario, el procedimiento no de fosgeno comercial actual para producir DPC usa DMC como una de las materias primas. Se tienen que separar DMC y metanol de una corriente del procedimiento formador de azeótropo por destilación con extracción de disolvente. Hacer funcionar unidades de destilación extractiva requiere energía. Aunque la producción de DPC vía DMC es posible, se puede preferir usar DEC debido a los ahorros de energía y materiales.

35 Las realizaciones descritas en la presente memoria también pueden ser útiles en la producción de carbonatos de dialquilo por transesterificación de un carbonato cíclico con un alcohol, tal como etanol o metanol.

Producir DPC a partir de un carbonato de dialquilo y fenol implica dos etapas de reacción; transesterificación en una primera zona de reacción, seguido por desproporcionamiento en una segunda zona de reacción. Las reacciones se pueden ilustrar como sigue:



donde la reacción neta se puede ilustrar como:



45 La reacción (1) es la transesterificación de un carbonato de dialquilo con fenol para producir carbonato de alquilfenilo y alcohol. La reacción (2) implica el desproporcionamiento de carbonato de alquilfenilo para producir carbonato de difenilo y carbonato de dialquilo. Las dos etapas de reacción son reacciones de equilibrio. Sin embargo, el desproporcionamiento es termodinámicamente mucho más favorable que la transesterificación. La transesterificación se realiza principalmente en la primera zona de reacción, lo que puede incluir un único reactor o un sistema de reactores múltiples. La reacción de desproporcionamiento se puede realizar entonces principalmente  
50 en una segunda zona de reacción.

Producir un carbonato de dialquilo por transesterificación de un carbonato cíclico con un alcohol es también reacción de equilibrio de dos etapas. Tanto los catalizadores ácidos como los básicos se pueden usar para la transesterificación de un carbonato cíclico con un alcohol.

5 Según realizaciones descritas en la presente memoria, para obtener una duración del ciclo del catalizador prolongada, se añade una cantidad traza de un compuesto de metal soluble a la corriente de alimentación del reactor. Para la transesterificación de carbonato cíclico con un alcohol para producir un carbonato de dialquilo y un diol, se puede usar un catalizador básico o ácido sólido. Se puede realizar también la transesterificación por sustitución de una porción de alcohol con agua. Alternativamente, se puede realizar transesterificación en la primera etapa, seguido por la reacción de carbonato cíclico no convertido y compuesto intermedio con una mezcla agua-alcohol para producir un glicol como un producto de reacción principal en la segunda etapa. La adición de agua  
10 aumenta sustancialmente la conversión de carbonato cíclico o la productividad de un diol. Sin embargo, la ventaja del agua se realiza sólo en un rendimiento reducido de carbonato de dialquilo.

Catalizadores útiles para la producción de carbonato orgánico y carbamato orgánico.

15 Como se describió anteriormente, los catalizadores útiles para la producción de carbonato orgánico y carbamato orgánico pueden incluir catalizadores sólidos soportados con uno o más metales activos de los Grupos II, III, IV, V y VI de la Tabla Periódica. Un tipo de catalizador útil en realizaciones descritas en la presente memoria incluye un compuesto organometálico o compuestos organometálicos múltiples de los elementos anteriores inmovilizados sobre un soporte poroso. Los soportes porosos útiles en realizaciones descritas en la presente memoria pueden incluir grupos funcionales de superficie tales como grupos hidroxilo, grupos alcoxi, mezclas de grupos hidroxilo y alcoxi, cloro, etc. Ejemplos de soportes pueden incluir sílice, sílice-alúmina, óxido de titanio, óxido de circonio o materiales zeolíticos, tales como MCM-41, MCM-48, SBA-15, etc. y materiales compuestos incluyendo un aglutinante y una zeolita.

25 Soportes alternativos pueden incluir carbono y/o materiales carbonosos. El carbono y los soportes carbonosos pueden presentar grupos funcionales superficiales, tales como hidroxilo, carbonilo o ambos para inmovilizar los compuestos organometálicos en la superficie, como se discutió anteriormente. Para preparar catalizadores de óxido de metal, hidróxido u oxihidróxido soportados, los grupos funcionales superficiales pueden no ser necesarios, aunque pueden ser útiles en algunas realizaciones. Los soportes carbonosos se pueden preparar por deshidratación térmica controlada de carbohidratos, tales como madera, cáscaras de coco, almidones, celulosa, una mezcla de almidón y celulosa, azúcar, metilcelulosa y similares, a temperaturas elevadas. Los soportes carbonosos pueden ser  
30 no soportados o soportados. Para preparar material carbonoso soportado, se pueden depositar carbohidratos sobre un soporte poroso adecuado seguido por deshidratación térmica controlada a una temperatura elevada, tal como una temperatura en el intervalo de aproximadamente 250°C a 1.000°C, en una atmósfera inerte o una atmósfera constituida por un gas inerte y una cantidad pequeña de oxígeno, vapor o una mezcla de los mismos. Los soportes para materiales carbonosos pueden incluir cualquier material inorgánico, tal como alúmina, titania, sílice, circonia, arcillas sintéticas y naturales, incluyendo sílice-alúminas, y otros soportes conocidos en la técnica.

35 Los soportes, en algunas realizaciones, pueden requerir la eliminación de agua condensada en los poros previamente a la puesta en contacto de compuestos organometálicos con los soportes para realizar la inmovilización. El agua condensada sobre un soporte se define en la presente como contenido en agua que puede ser eliminado por secado del soporte a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 50°C a aproximadamente 400°C en flujo de gas seco o a vacío, dependiendo de la composición química del soporte. Los catalizadores sólidos usados en la presente memoria se pueden preparar por inmovilización de uno o dos compuestos organometálicos o haciendo reaccionar uno o múltiples compuestos de metal solubles con grupos funcionales superficiales con sitios de catalizador activos sobre un soporte sólido poroso. La inmovilización se puede realizar, por ejemplo, usando técnicas tales como injerto, fijación, adsorción, etc. Por ejemplo, las técnicas de  
40 preparación de catalizadores para compuestos organometálicos tales como alcóxidos de titanio sobre soportes porosos se han descrito en la publicación '672.

Un segundo tipo útil en las realizaciones descritas en la presente memoria incluye un óxido de metal, óxidos de metal mixtos u oxihidróxidos depositados sobre un soporte poroso. Ejemplos de este tipo de catalizador también se describen en la publicación '672.

50 Los soportes pueden estar en la forma de gránulos, mezclas excluidas, esferas, gránulos, panal y similares, en tamaños que oscilan de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 5 mm para diversos reactores de lecho fijo. Alternativamente, se puede elegir usar tela de tejido o malla fabricada de fibra de vidrio o fibra de carbono o ambos como soporte junto con materiales de envasado estructurados, que se conforman convenientemente y se dimensionan apropiadamente dependiendo del tipo de reactores. Los soportes en polvo o en forma de microsfera  
55 también se pueden usar para la preparación de catalizadores que se tienen que usar para reactor de suspensión o agitado.

La preparación del segundo tipo de catalizadores descrita anteriormente puede no requerir un soporte con grupo hidroxilo superficial. Sin embargo, los soportes que contienen grupo funcional superficial, tales como sílice, material carbonoso, alúmina, etc., también se pueden usar para preparar catalizador de hidróxido/óxido de metal por injerto

de alcóxidos de metal, tales como alcóxido de titanio, sobre una sílice, seguido por vaporización o hidrólisis y/o secado a una temperatura de aproximadamente 90°C a aproximadamente 500°C.

Otro método para preparar catalizadores de óxido u oxihidróxido de metal incluye depositar una sal de un elemento deseado o una mezcla de sales de dos elementos diferentes sobre un soporte seguido por calcinación a una temperatura de 300°C a 1.000°C para descomponer las sales en óxidos de metal.

En las condiciones del procedimiento, pueden tener lugar simultáneamente transesterificación y desproporcionamiento en una zona de reacción catalítica a medida que aumenta la concentración de un carbonato de alquilarilo en el medio de reacción. Las dos causas para la desactivación catalítica discutidas anteriormente, lixiviación y deposición de polímero, también tienen lugar simultáneamente en las condiciones de reacción. Mientras que la deposición de polímero no ocasiona daño permanente a un catalizador, la lixiviación del componente de metal activo de catalizadores heterogéneos en las condiciones de reacción da como resultado un daño permanente al catalizador. A niveles de conversión bajos para la transesterificación o a concentraciones bajas de carbonatos de alquilarilo y de diarilo, la desactivación del catalizador está ocasionada fundamentalmente por la disolución de los componentes del catalizador de metal activos de un catalizador sólido en el medio de reacción. En otras palabras, la causa de la desactivación de catalizador permanente en todas las condiciones de reacción es la lixiviación de metal.

A medida que aumenta la conversión de transesterificación, la deposición de polímero sobre el catalizador ocasiona desactivación del catalizador incluso más rápida. La deposición de polímero es principalmente el resultado de reacciones secundarias no deseadas de carbonatos de alquilarilo y diarilo (y potencialmente cantidades traza de impurezas de polihidroxil-compuestos aromáticos en una alimentación de fenol y producidos por reacciones secundarias no deseadas en cantidades mínimas). Por lo tanto, para producir de manera continua carbonato de difenilo a partir de fenol y un carbonato de dialquilo, tal como carbonato de dietilo o carbonato de dimetilo, en presencia de catalizadores heterogéneos, se puede requerir resolver las desactivaciones catalíticas ocasionadas por tanto (1) deposición de polímero como (2) disolución/ lixiviación de componentes de catalizador de metal activos. La deposición de polímeros se puede resolver por control de la conversión, concentración de carbonatos aromáticos o ambos en la zona de reacción catalítica, como se mencionó anteriormente, y vía reactivación catalítica, tal como se describe en la publicación '672. La lixiviación se resuelve vía adición de una cantidad traza de compuesto organometálico soluble, como se describió anteriormente.

La inmovilización (por ejemplo, injerto, fijación, adsorción, etc.) de compuestos organometálicos o compuestos metálicos solubles sobre un soporte tal como sílice o material carbonoso para alcoholisis y/o transesterificación de un carbonato de dialquilo con fenol se puede llevar a cabo en una etapa de zona de reacción única o etapas de zona de reacción múltiples. Los ejemplos de los compuestos organometálicos descritos incluyen alcóxidos de metal, alcoxicloruros, oxialcóxidos, carboxilatos, carbonatos, etc. de elementos del Grupo II, III, IV, V y VI. Los ejemplos de metales activos incluyen Mg, Ca, Zn, La, Ac, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Sn, Pb, Sb, etc. En diversas realizaciones, se incluyen alcóxidos de estaño, alcóxidos de alquilestaño, óxidos de alquilestaño, hidróxidos de alquilestaño, dicloruro de dialquilestaño, tricloruro de alquilestaño y mezclas de estas especies así como oxialcóxidos de metal  $[(RO)_nMO]$  y alcoxihidróxido de metal  $[(RO)_nM(OH)_x]$  u oligómeros de estos oxialcóxidos y alcoxihidróxido, donde M es un elemento del Grupo IV, V o VI,  $n = 2, 3$  ó  $4$ ,  $x = 0, 1, 2$  ó  $3$  y  $n + x = 4, 5$  ó  $6$ . En realizaciones seleccionadas, el compuesto organometálico puede ser uno o más de un alcóxido o fenóxido de titanio, titanato de alquilarilo o sal de titanio de un monoéster de ácido carbónico. Se debería entender que los alcóxidos de metal incluyen monómeros, diversos oligómeros o una mezcla de diversas especies de monómeros y oligómeros, dependiendo de la longitud de la cadena carbonada y la estructura del grupo alquilo de un alcóxido o arilóxido [véase, por ejemplo, *Coordin. Chem. Rev.*, 2 (1.967) 299-318; *J. Chem. Soc.*, 3.977 (1.955)].

Como se describe en la presente memoria, los alcóxidos de un metal de transición incluyen todas las especies de monómero y diversos oligómeros. Por ejemplo, mientras el etóxido de titanio  $[Ti(OEt)_4]$  existe principalmente como trímero en etanol o benceno en ebullición, los alcóxidos de titanio estéricamente impedidos, tales como isopropóxido de titanio, son monoméricos en disoluciones de hidrocarburos en ebullición. Por ejemplo, se cree que el isopropóxido de titanio existe principalmente como monómero en una disolución de tolueno en ebullición.

Los soportes porosos usados en varias realizaciones descritas en la presente memoria pueden presentar grupos hidroxilo superficiales, grupos alcoxi o ambos. Para preparar el soporte poroso, los soportes de óxido de metal porosos, tales como óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de molibdeno y óxido de vanadio, se pueden tratar con una corriente que contenga uno o más de: un alcohol, un carbonato orgánico, tal como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, etc., a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 130°C a aproximadamente 400°C en algunas realizaciones, de 150°C a 350°C en otras realizaciones, en una fase de vapor, fase líquida o un sistema vapor-líquido. La corriente puede contener agua de 0% en peso a aproximadamente 20% en peso en algunas realizaciones; de 0% en peso a aproximadamente 10% en peso en otras realizaciones y de aproximadamente 0,005% en peso a aproximadamente 5% en peso en otras realizaciones más. Como el agua presenta poca solubilidad en DMC y DEC, la corriente puede contener cantidades apropiadas de metanol y/o etanol como disolvente para agua. El gel de sílice o la sílice comercialmente disponible, con grupos hidroxilo superficiales, se puede usar en algunas realizaciones. Opcionalmente se puede realizar tratamiento de sílice con agua líquida, vapor o una mezcla de los mismos a una temperatura de aproximadamente 80°C a aproximadamente 500°C seguido por

secado a una temperatura de aproximadamente 70° a aproximadamente 800°C en algunas realizaciones y de aproximadamente 80°C a aproximadamente 500°C en otras realizaciones.

También se pueden usar siloxano y compuestos de siloxano de los metales de transición para preparar catalizadores sólidos inmovilizados sobre soportes porosos o catalizadores de óxido de metal como se describió anteriormente. Ejemplos de siloxano y compuestos de siloxano son  $(RO)_{n-x}M[-O-Si(O-R)_3]_x$ ,  $M(O-SiR_3)_n$ ,  $(R_3SiO)_n$ ,  $_2MO$ , etc., donde cada R es independientemente un grupo alquilo o arilo,  $n = 3, 4$  ó  $5$ ,  $x = 1$  ó  $2$ ,  $n + x = 4, 5$  ó  $6$  y M es un metal de transición del Grupo IV, V o VI como se describió anteriormente. Otros compuestos de metal de silicio están dentro del alcance de las realizaciones descritas en la presente memoria, siempre que la inmovilización dé como resultado actividad catalítica de los catalizadores sólidos. También se pueden usar siloxano y compuestos de siloxano de los metales de transición como compuestos organometálicos solubles en las disposiciones del procedimiento descritas en las publicaciones '672 y la '214, así como reactores de columna de destilación reactiva. También se pueden usar varios heterosiloxano o heterosiloxanos oligómeros y poliméricos de los metales de transición, para preparar catalizadores sólidos inmovilizados o se pueden usar como compuestos organometálicos solubles en varias realizaciones. Como se describió anteriormente, el desproporcionamiento de EPC o MPC a DPC y DEC o DMC se puede realizar en ausencia de un catalizador sólido en la segunda zona de reacción y las especies catalíticas activas útiles incluyen siloxano o compuestos de siloxano de un metal de transición tal como Ti.

Los óxidos de metales y alcóxidos de siloxanos pueden incluir diversos oligómeros. Se pueden encontrar diversos oligómeros en las publicaciones por Bradely [D. C. Bradley, *Coord. Chem. Rev.*, 2 (1.967) págs. 299-318]; J. Chem. Soc., (1.955) 3.977]. Se puede elegir añadir una cantidad traza de uno de estos compuestos a la alimentación a la zona de reacción para obtener actividad catalítica estable.

Cuando se realiza desproporcionamiento de carbonatos de alquilarilo para producir carbonato de diarilo y carbonato de dialquilo en la segunda zona de reacción en presencia de un catalizador homogéneo, el catalizador homogéneo puede ser una mezcla de titanatos de alquilarilo, sales de titanio de monoésteres de ácido carbónico y compuestos de siloxano de titanio discutidos anteriormente. Se entiende que los catalizadores homogéneos pueden proceder de los catalizadores sólidos y catalizadores solubles usados en la zona de reacción de transesterificación.

Como diversos compuestos organometálicos descritos en la presente memoria son sensibles a la humedad en la corriente de alimentación, es importante controlar el contenido en agua en la corriente de alimentación a la zona de reacción. En algunas realizaciones, el contenido en humedad de la corriente de alimentación es menor que aproximadamente 700 ppm; menor que aproximadamente 600 ppm en otras realizaciones. El catalizador de alcóxido de metal sólido inmovilizado sobre un soporte se puede preparar por técnicas in situ en el interior del reactor o se puede preparar fuera del reactor. Para preparación in situ, se pone una cantidad predeterminada de un soporte adecuado en un reactor, seguido por secado a una temperatura apropiada para retirar al menos una porción de agua condensada. El soporte se pone en contacto después con una disolución que contiene alcóxido de metal soluble o alcóxidos de metal mixtos de un metal o metales de transición a una temperatura en el intervalo de aproximadamente normal a aproximadamente 260°C (500°F) en algunas realizaciones y de aproximadamente 37°C a aproximadamente 204°C (aproximadamente 100°F a aproximadamente 400°F) en otras realizaciones. La puesta en contacto se puede realizar durante un periodo de tiempo de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 24 horas en algunas realizaciones y de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 15 horas en otras realizaciones y puede depender de la temperatura y la concentración de componente de metal activo en disolución. Después de drenar el exceso de disolución de alcóxido de metal del reactor, se puede lavar el catalizador en el reactor con un disolvente (normalmente el mismo disolvente usado para preparar la disolución de alcóxido de metal) previamente a su uso en reacciones de desproporcionamiento o transesterificación. El disolvente puede ser un alcohol, un éter, un hidrocarburo, una mezcla de hidrocarburos y un alcohol o una mezcla de un carbonato de dialquilo y fenol o un alcohol o mezclas de todos éstos.

Alternativamente, también se pueden usar catalizadores de óxido de metal, óxido de metal mixto o hidróxido de metal, donde el metal es uno o más de los Grupos II, III, IV, V y VI de la Tabla Periódica, según realizaciones descritas en la presente memoria. Algunos catalizadores de óxido de metal son conocidos en la técnica. Por ejemplo, según P. Iengo et al., *Appl Catal. A: General* 178 (1.999) 97-109, se pueden preparar catalizadores de óxido de titanio soportados sobre sílice por injerto de isoperóxido de titanio y después vaporización/calcinación, teniendo el catalizador soportado una superficie de sílice original fuertemente modificada dando como resultado un catalizador diferente de los obtenidos por impregnación y coprecipitación.

Para preparar catalizadores de hidróxido u oxihidróxido de metal o de metal mixto soportados, se pueden hidrolizar los catalizadores de alcóxido de metal injertados, como se describió anteriormente, seguido por secado a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 50°C a aproximadamente 110°C. En algunas realizaciones, puede no ser necesario el secado.

El precondicionamiento de catalizadores de óxido de metal no soportados se puede realizar previamente a realizar reacciones que producen carbonatos orgánicos. El precondicionamiento se realiza poniendo en contacto catalizadores de óxido de metal porosos, tales como óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de molibdeno u óxido de vanadio, con una corriente que contiene un carbonato orgánico, tal como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, etc., a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 125°C a aproximadamente 450°C en algunas

realizaciones y de aproximadamente 150°C a aproximadamente 350°C en otras realizaciones, donde el carbonato orgánico puede estar en la fase vapor, fase líquida o una fase mixta. El preacondicionamiento se puede realizar durante un periodo de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 50 horas en algunas realizaciones y de aproximadamente 4 minutos a aproximadamente 24 horas en otras realizaciones. La corriente que contiene carbonato orgánico puede incluir agua y un alcohol, donde el agua puede estar presente desde más de 0% en peso a aproximadamente 10% en peso en algunas realizaciones y de aproximadamente 0,005% en peso a aproximadamente 4% en peso en otras realizaciones. La selectividad del catalizador puede ser mejorada por el preacondicionamiento. Después del preacondicionamiento, los catalizadores de óxido de metal se pueden secar a una temperatura de aproximadamente 80°C a aproximadamente 300°C en un flujo de gas inerte durante un periodo de tiempo de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 6 horas.

Se pueden usar dos tipos de catalizadores de óxido de metal mixtos para la transesterificación de un carbonato cíclico con un alcohol. El primer tipo de catalizadores de óxido de metal mixto puede incluir uno o más elementos de los Grupos III, IV, V y VI de la Tabla Periódica soportados sobre un soporte. El segundo tipo de los óxidos mixtos incluye un catalizador básico sólido que contiene uno o dos elementos del Grupo II de la Tabla Periódica y lantánidos o actínidos sobre un soporte. Opcionalmente, se puede usar un hidróxido de amonio cuaternario injertado o fijado sobre un soporte de sílice. Los catalizadores de óxido se soportan normalmente sobre alúmina o sílice o se preparan en la forma de un óxido mixto o una disolución sólida. Los elementos útiles para el segundo tipo de catalizadores sólidos pueden incluir Mg, Ca, Zn, La, etc.

Los componentes de metal activos de los catalizadores del segundo tipo pueden lixiviarse también en condiciones de reacción de transesterificación, dando como resultado desactivación catalítica. De hecho, se ha encontrado que los soportes de sílice también pueden lixiviarse, sólo a una velocidad mucho menor que los componentes de metal activos del Grupo II. Puesto que las impurezas de metal alcalino sobre un soporte de sílice pueden aumentar la disolución de la sílice en el medio de reacción, son altamente deseables impurezas de metal alcalino mínimas en soporte de sílice. Añadiendo una cantidad traza de compuestos organometálicos solubles a una corriente de alimentación, se puede prolongar la duración del ciclo de un catalizador sólido para reactores de lecho fijo. Los ejemplos de dichos compuestos solubles incluyen: 2-metoxietóxido de cinc, 2-metoxietóxido de calcio, 2-metoxipropóxido de cinc, etóxido de cinc, alcoxilquicarbonato de cinc, 2-metoxipróxido de calcio, etóxido de calcio, alcoxilquicarbonato de calcio, 2-metoxietóxido de magnesio, 2-metoxipróxido de magnesio, etóxido de magnesio, butóxido de magnesio, alcoxilquicarbonato de magnesio, alcóxido de lantano, alcoxilquicarbonato de lantano y glicéridos o glicolatos de Mg, Ca y Zn y propileno, entre otros. También se puede usar una mezcla de éstos.

Se pueden obtener compuestos solubles de Ca, Mg, Zn y La haciendo reaccionar óxidos o hidróxidos de estos metales con un alcohol, un carbonato orgánico o una mezcla de un carbonato orgánico y un alcohol a una temperatura de aproximadamente 105°C (221 °F) a aproximadamente 260°C (500°F) en algunas realizaciones, de aproximadamente 149°C (300°F) a aproximadamente 227°C (440°F) en otras realizaciones, en un sistema de fase líquida o de fase mixta (líquido y vapor). Las disoluciones preparadas de esta manera pueden ser útiles para añadir cantidades traza de estos metales a la corriente de alimentación a un reactor de manera que se obtenga un tiempo de ciclo largo. La cantidad total de metal o componentes de metal activos sobre un catalizador de alcóxido de metal, hidróxido de metal u óxido de metal, sólido, puede oscilar desde aproximadamente 0,02% en peso a aproximadamente 20% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 12% en peso.

Duración del ciclo del catalizador y vida útil mejoradas.

Los catalizadores sólidos descritos en la presente memoria pueden presentar duraciones del ciclo largas y pueden ser capaces de experimentar la regeneración y reactivación catalítica muchas veces, dando como resultado tiempos de servicio del catalizador largos. Las técnicas de prolongar la duración del ciclo del catalizador y la reactivación de catalizador descritas en la presente memoria fabrican catalizadores interesantes típicamente para fines de laboratorio útiles en la producción comercial de diversos carbonatos orgánicos. Se supone que partiendo de catalizadores de óxido de metal o catalizadores de alcóxido de metal soportados inmovilizados sobre sílice, en estado estacionario, los catalizadores activos son especies de compuestos organometálicos inmovilizadas sobre sílice. Para ilustrar el beneficio de añadir una cantidad traza de metales activos a la alimentación, se realizaron varios experimentos, y se describirán con más detalle a continuación. Brevemente, en un experimento, se regeneró un catalizador de óxido de titanio (6% en peso de Ti) soportado sobre un gel de sílice, por despolimerización después de servir aproximadamente 350 horas y se recuperó menos de la mitad de su actividad original de la transesterificación de carbonato de dietilo con fenol. Se encontró que más de la mitad del Ti se había lixiviado del catalizador al medio de reacción durante el tiempo de servicio. En otro experimento, un catalizador de alcóxido de titanio (4% en peso de Ti) injertado sobre un gel de sílice perdió más de 90% de Ti después de servir sólo 171 horas para el desproporcionamiento de carbonato de etilfenilo. Después de servir 173 horas, otro catalizador de óxido de titanio (5,7% en peso) soportado sobre gel de sílice, usado para transesterificación de carbonato de propileno con etanol para producir carbonato de dietilo y propilenglicol, perdió 35% del Ti en el catalizador. De estos hallazgos, es muy evidente que tanto el catalizador de óxido de titanio soportado como el catalizador de alcóxido de titanio injertado no son adecuados para reactores comerciales para la producción continua de carbonatos orgánicos, tales como carbonato de dialquilo, carbonato de alquifenilo y carbonato de diarilo, debido a la desactivación catalítica permanente en tiempo de servicio corto. Parece que los carbonatos orgánicos y/o las mezclas de reacción son



suficientemente reactivas para ocasionar la formación lenta de compuestos organometálicos solubles en el medio de reacción por reacción con catalizadores sólidos.

También se ha documentado que las corrientes de vapor de DMC y DEC pueden reaccionar con sílice u óxido de titanio para formar ortosilicato de tetra-alquilo y tetra-alcóxido de titanio a una temperatura mayor que aproximadamente 350°C. Las reacciones de DMC y DEC con sílice llegan a ser más fáciles en presencia de una cantidad catalítica de metal alcalino sobre sílice. Por lo tanto, fue necesario descubrir una técnica para reactivación catalítica simple y un método para mantener constante las concentraciones superficiales de componentes de metal activos sobre el catalizador durante un tiempo de ciclo suficientemente prolongado para que fuera aceptable para reactores comerciales.

La regeneración del catalizador vía despolimerización y redeposición de metal aborda los problemas asociados a la deposición de polímero. Sin embargo, la regeneración vía despolimerización fracasa al abordar los problemas asociados a la lixiviación continua de metales activos de catalizadores heterogéneos en las condiciones de reacción. La pérdida continua de metal activo de catalizadores heterogéneos se debe abordar para obtener una duración del ciclo del catalizador larga adecuada para reactores a escala comercial. Se descubrió que el efecto de la lixiviación de metal de catalizadores heterogéneos se podía neutralizar añadiendo cantidades traza de compuestos de metal activos a la corriente o corrientes de alimentación al primer reactor en el caso de una serie de sistemas de reactores múltiples. Añadiendo una cantidad traza de compuesto de metal activo soluble, la lixiviación y redeposición de metal se equilibran o casi se equilibran, manteniéndose con eficacia un número constante de sitios activos sobre los catalizadores sólidos, dando como resultado una actividad catalítica estable durante un tiempo de ciclo del catalizador prolongado. Se entiende que el componente de metal soluble que lixivia del catalizador sólido en el primer reactor es una mezcla de varias especies de compuestos de metal. Las especies de compuesto de metal en la mezcla no son necesariamente idénticas a las especies de compuesto de metal que van al primer reactor. La lixiviación y redeposición de metal en el segundo reactor se equilibra también de una manera similar. Para sistemas de reactores múltiples paralelos, se puede requerir la adición de una cantidad traza de compuesto de metal activo a todas las corrientes de alimentación a la primera zona de reacción primaria. Por lo tanto, la reactivación catalítica (despolimerización in situ/acondicionamiento de la superficie y redeposición de metal) y adición de una cantidad traza de compuesto de metal activo seguido por redeposición de metal pueden resolver tanto la lixiviación de metal como la deposición de polímero. La reactivación del catalizador se puede realizar en dos etapas: (1) despolimerización / acondicionamiento de la superficie del catalizador y (2) redeposición de los componentes de metal activos. El acondicionamiento de la superficie del catalizador es necesario para inmovilizar alcóxido de titanio sobre la superficie del soporte de sílice. Un catalizador inmovilizado fresco o un catalizador reactivado pierde actividad catalítica de manera continua, dando como resultado un tiempo de ciclo inaceptablemente corto que no es adecuado para grandes reactores comerciales. La pérdida de una actividad catalítica original a aproximadamente la mitad de la actividad para transesterificación de un carbonato de dialquilo con fenol lleva un tiempo de funcionamiento de aproximadamente 80 - 150 horas, que es claramente inadecuado para la operación continua de un reactor comercial. Por adición de cantidades traza de compuesto de metal activo soluble y realización de la reactivación en dos etapas, es posible ahora extender la duración del ciclo del catalizador y llevar a cabo múltiples tiempos de reactivación del catalizador para la producción continua de diversos carbonatos orgánicos.

La despolimerización de un catalizador desactivado se puede llevar a cabo poniendo en contacto el catalizador con una corriente que contiene un hidroxico compuesto o una mezcla de hidroxico compuestos in situ a una temperatura de 102°C (215°F) a 316°C (600°F) en algunas realizaciones, de 104°C (220°F) a 232°C (450°F) en otras realizaciones, durante un periodo de tiempo de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 50 horas en algunas realizaciones y de 30 minutos a 15 horas en otras realizaciones. La despolimerización se puede llevar a cabo en fase vapor, en fase líquida, una fase mixta o en fase líquida seguido por en fase vapor o en orden inverso. Los productos de despolimerización pueden incluir fenol, alcohol, dióxido de carbono, multihidroxi benceno, carbonato de dialquilo, carbonato de alquifenilo y compuestos más pesados.

Ejemplos de hidroxico compuestos que se tienen que usar para la despolimerización sobre un catalizador son alcoholes (preferiblemente metanol o etanol), agua o una mezcla de los mismos. Si se usa carbonato de dimetilo como una de las materias primas para producir carbonato de metilfenilo y carbonato de difenilo, se puede usar metanol o una mezcla de agua y metanol para la despolimerización. Si se usa carbonato de dietilo como una de las materias primas, se puede usar etanol o una mezcla de agua y etanol para la despolimerización. También se puede usar una mezcla de metanol y etanol. Cuando se usa agua en la despolimerización, el contenido en agua en la mezcla puede estar en el intervalo de mayor que cero % en peso a menor que 100% en peso en algunas realizaciones; de 10 ppm en peso a 15% en peso en otras realizaciones y de 15 ppm en peso a 5% en peso en otras realizaciones más. Una mezcla azeotrópica de agua (4% en peso) y etanol es muy eficaz para la despolimerización siempre que se use carbonato de dietilo como una de las materias primas. En algunas realizaciones, se puede preferir una mezcla de agua y alcohol sobre agua o alcohol sólo, que permite el acondicionamiento de la superficie del catalizador para la redeposición de componente de metal activo. Adicionalmente, puede ser más eficaz una mezcla de agua y un alcohol para la despolimerización y acondicionamiento de la superficie que alcohol o agua sólo.

Se puede usar también un disolvente en la despolimerización. Los disolventes útiles pueden incluir benceno, tolueno, xilenos, pentano, hexano, octano, decano, tetrahidrofurano, éter, etc., o cualquier mezcla de tales

disolventes. La concentración de disolvente en una mezcla de despolimerización puede oscilar de 0% en peso a aproximadamente 90% en peso.

5 Se puede secar catalizador despolimerizado para eliminar exceso de agua sobre el catalizador y controlar la población de grupos hidroxilo superficiales previamente a la redeposición de componente de metal activo sobre el catalizador. El secado in situ se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 49°C (120°F) a aproximadamente 427°C (800°F) en algunas realizaciones, de 65°C (150°F) a 316°C (600°F) en otras realizaciones, en un flujo de gas inerte, durante un periodo de aproximadamente 15 minutos a 40 horas a presión atmosférica o a presión subatmosférica, previamente a realizar la redeposición de componente de catalizador activo. El preacondicionamiento de la superficie del catalizador inapropiado puede dar como resultado la recuperación sólo parcial de actividad catalítica. La técnica de despolimerización descrita en la presente memoria se puede usar en cualquier procedimiento para la producción de carbonatos aromáticos o cualquier reacción en la que estén implicados carbonatos orgánicos como agentes reaccionantes, productos o ambos.

10 La técnica de despolimerización descrita puede ser útil también para reacciones que producen carbonatos orgánicos en presencia de un catalizador homogéneo. Para la regeneración de un sistema catalítico homogéneo, una disolución de alcohol puede estar bastante seca de manera que el contenido en agua pueda no exceder de aproximadamente 0,01% en peso. Por lo tanto, la técnica de regeneración del catalizador descrita en la presente memoria puede ser útil para cualquier procedimiento para producir carbonatos orgánicos.

15 La corriente del efluente de un reactor durante la despolimerización puede contener una cantidad traza de componente de metal activo, dependiendo de cómo se realice la despolimerización. Esta corriente también puede contener fenol, DEC, cantidades pequeñas de fenetol, EPC y compuestos más pesados como productos principales de despolimerización. Si se desea, se puede intentar recuperar los componentes útiles tales como fenol, etanol, carbonato de alquilfenilo y DEC de esta corriente.

20 La redeposición de componente de metal activo sobre un soporte despolimerizado y acondicionado superficialmente se puede realizar de una manera similar a la inmovilización de un alcóxido de metal sobre un soporte como se describió anteriormente. La inmovilización de un alcóxido de metal sobre un soporte se puede llevar a cabo en una sola etapa o en etapas múltiples. Un reactor que contiene catalizador reactivado está listo entonces para volver a servicio.

25 La adición de cantidades traza de componentes de metal activo solubles de catalizadores a la corriente de alimentación, como se describió anteriormente, puede dar como resultado una realización de catalizador estable durante un tiempo de ciclo prolongado. Como un ejemplo, se realizó transesterificación de DEC con fenol en un reactor de lecho fijo, de un solo paso, de flujo ascendente, con aproximadamente 45 a aproximadamente 60 ppm en peso de Ti añadido a la corriente de alimentación. Ha habido poco indicio de desactivación catalítica durante más de 14 meses de tiempo de funcionamiento continuo.

30 La adición de una cantidad traza de compuestos de metal activo como se describe en la presente memoria puede ser útil para producción comercial continua de diversos carbonatos o carbamatos orgánicos. Las reacciones que producen carbonatos orgánicos se pueden realizar en un reactor único, una serie de reactores múltiples o un sistema de reactores en paralelo, múltiples, como dicte un sistema de reacción específico. Por ejemplo, las reacciones se pueden llevar a cabo en un reactor de columna de destilación catalítico único o una serie de reactores de columna de destilación catalíticos múltiples, donde se pone un catalizador sólido o dos catalizadores sólidos diferentes. Opcionalmente, también se puede usar una serie de reactores en suspensión múltiples para producir un carbonato orgánico. La adición de una cantidad traza de componente de metal activo soluble a una corriente de alimentación puede ser a sólo el primer reactor en una serie de múltiples reactores. La cantidad deseable de cantidad traza de componente de metal activo en una corriente de alimentación depende del elemento de metal activo específico para componentes de alimentación específicos. Para la transesterificación de un carbonato de dialquilo con fenol, puede oscilar de aproximadamente 15 ppm a aproximadamente 400 ppm en peso en algunas realizaciones; de aproximadamente 20 ppm a aproximadamente 300 ppm en otras realizaciones y de aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 200 ppm en otras realizaciones más, dependiendo del metal. Para una corriente de alimentación constituida por carbonato de dietilo y fenol, por ejemplo, una cantidad deseable de Ti puede ser de aproximadamente 20 ppm a aproximadamente 150 ppm en algunas realizaciones y de 30 ppm a 100 ppm en peso en otras realizaciones más. La cantidad del componente de metal activo en la corriente de alimentación es aproximadamente uno o dos órdenes de magnitud menor que la concentración de catalizador homogéneo en el medio de reacción de técnicas anteriores.

35 La concentración de Ti en una corriente de efluente del reactor está normalmente en un intervalo de aproximadamente 20 ppm a aproximadamente 100 ppm, dependiendo de la cantidad de concentración de metal activo en la corriente de alimentación a un reactor. A este nivel, generalmente no es económicamente favorable recuperar Ti de las corrientes de efluente del reactor para reciclar, aunque se puede elegir hacerlo. El componente de metal activo en la corriente de efluente del reactor se puede recuperar de las corrientes de cola pesadas de la columna de recuperación de DPC bruto como material sólido y convertirse en compuesto organometálico soluble para ser reutilizado por reacción con carbonato orgánico o una mezcla de carbonato orgánico y alcohol a una

temperatura elevada. El compuesto organometálico recuperado puede ser un alcóxido de metal, un alcóxalquilcarbonato de metal (sal metálica de un monoéster de ácido carbónico) o una mezcla de éstos.

5 Para recuperar el componente de metal activo soluble en la corriente de cola de la columna de recuperación de DPC como material sólido, la corriente de cola de desecho pesada de la columna de recuperación de DPC se puede tratar con agua caliente o una mezcla de vapor y agua para precipitar el componente de metal como un sólido. En el caso de catalizadores que contienen titanio sólido, el precipitado de titanio sólido en la fase acuosa se separa del líquido usando métodos convencionales, tales como filtración o centrifuga. El sólido separado se convierte en material soluble por tratamiento con una corriente líquida que contiene un carbonato de dialquilo o una mezcla de carbonato de dialquilo y un alcohol a una temperatura de 121 a 343°C (250 a 650°F) a presión durante un periodo de 10 minutos a 80 horas en algunas realizaciones y de 20 minutos a 45 h en otras realizaciones. La presión es suficientemente alta de manera que el carbonato de dialquilo o una mezcla de alcohol y carbonato de dialquilo salga, al menos parcialmente, como líquido en un recipiente de reacción, tal como un autoclave, reactores tubulares, sistema de reactor de columna de destilación, etc. Opcionalmente, la corriente líquida puede contener un disolvente inerte tal como benceno, tolueno, hexano, heptano, éter, etc. Ejemplos de la corriente líquida son mezclas de etanol y DEC o metanol y DMC. El contenido en carbonato de dialquilo en una mezcla de un alcohol y carbonato de dialquilo puede oscilar de 0,1% en peso a menos de 100 % en peso.

15 Las reacciones que producen carbonatos o carbamatos orgánicos se pueden realizar en un reactor único o en una serie de reactores múltiples en varias disposiciones de los reactores con columnas de destilación dispuestas convenientemente para la separación de coste eficaz de los productos de reacción y para el reciclado de agentes reaccionantes no reaccionados. Alternativamente, las reacciones se pueden realizar en un reactor único o reactores en paralelo múltiples. Se pueden prever otras diversas disposiciones de los reactores y columna de destilación por los expertos en la materia.

20 Una reacción se puede realizar en una única columna de destilación catalítica, en una serie de columnas de destilación catalítica múltiples, en una serie de reactores tubulares o tanque fijos múltiples o cualquier combinación de diferentes tipos de reactores. Cuando se usan tres columnas de destilación catalíticas para DPC, se pone un catalizador sólido en los dos primeros reactores en serie para la transesterificación. El tercer reactor de columna de destilación puede contener un catalizador sólido o alternativamente puede no contener un catalizador sólido. El desproporcionamiento en el tercer reactor se puede realizar utilizando sólo catalizador homogéneo soluble presente en el medio de reacción.

25 Las reacciones realizadas en reactores de lecho fijo tubulares tradicionales se pueden realizar en modo flujo ascendente o flujo descendente. Las reacciones que producen carbonato de alquilarilo, tales como EPC y carbonato de diarilo, tales como DPC, por ejemplo, se pueden realizar en una fase líquida, pero también se pueden realizar en un sistema de fase mixta en presencia de uno o más catalizadores sólidos. Los dos reactores en serie para la transesterificación pueden alternar periódicamente entre ser primer y segundo reactor para prolongar el tiempo del ciclo. El tercer reactor para desproporcionamiento de EPC para producir DPC y DEC se puede realizar en la mitad inferior de la columna de recuperación de fenol, que se puede hacer funcionar a presiones subatmosféricas. En realizaciones seleccionadas, los procedimientos descritos en la presente memoria pueden ser útiles para producir carbonato de difenilo realizando transesterificación de carbonato de dietilo con fenol seguido por desproporcionamiento de carbonato de etilfenilo.

30 Una cantidad traza de un compuesto de metal activo, soluble, tal como titanato de etilfenilo o etilcarbonato de etoxi-titanio o una mezcla de alcóxido de titanio y alquilcarbonato de alcoxi-titanio, por ejemplo, se puede añadir al medio de reacción líquido alimentado a la primera zona de reacción. Alternativamente, se puede realizar desproporcionamiento en una columna de destilación catalítica a la que se introduce la corriente de cola de una columna de recuperación de fenol en un punto apropiado en la sección media superior de la columna. También se puede realizar desproporcionamiento en una columna de destilación catalítica a la que se introduce directamente la corriente de cola de un reactor de transesterificación sin eliminación de fenol (el fenol puede ser recuperado de la corriente de cola de la columna de desproporcionamiento de EPC). La primera zona de reacción puede incluir dos columnas de destilación catalítica en serie o dos columnas de destilación catalítica en paralelo para transesterificación de DEC con fenol. La segunda zona de reacción puede incluir un reactor de columna de destilación catalítica para desproporcionamiento de EPC a DPC y DEC. Se puede elegir DMC en vez de DEC y MPC en vez de EPC. Los reactores de columna de destilación catalítica para la primera zona de reacción se pueden cargar con uno o más catalizadores sólidos, tales como alcóxido de titanio inmovilizado sobre un soporte de sílice u óxido de titanio soportado sobre un soporte de sílice. En general, hay dos procedimientos alternativos para la producción continua de carbonato de difenilo que se pueden usar, en el caso en que se usen más de dos reactores.

35 40 45 50 55 60 En un primer procedimiento para la producción continua de carbonato de difenilo, puede haber de tres a siete reactores de columna de destilación catalítica en varias realizaciones, de tres a cuatro columnas de destilación catalítica en realizaciones seleccionadas. Fuera de estos reactores de columna de destilación catalítica, uno o más pueden servir como reactores de repuesto para reemplazar al reactor menos activo fuera de los múltiples reactores en servicio. De los múltiples reactores de columna de destilación, se pueden usar dos a seis reactores para producir principalmente EPC. Los reactores de columna de destilación catalítica restantes pueden servir como una segunda zona de reacción, en la que principalmente tiene lugar el desproporcionamiento de EPC a DPC y DEC. DEC y al

menos una porción del fenol en la corriente de la primera zona de reacción se retiran de la corriente de efluente pesada de la primera zona de reacción previamente a entrar en la segunda zona de reacción. Alternativamente, la eliminación de fenol en la corriente de efluente pesada de la primera zona de reacción se puede retrasar hasta después del desproporcionamiento, dependiendo de la concentración de fenol en esa corriente. Como el catalizador en servicio envejece, la actividad catalítica se desactiva lentamente. Hay tres opciones diferentes para rotar los reactores múltiples en serie entre servicio para producción de carbonatos aromáticos y reactivación catalítica:

(1) rotación cíclica de todos los reactores en un orden secuencial después de un determinado tiempo de servicio con el reactor más antiguo saliendo de servicio para reactivación de catalizador mientras se lleva un reactor con catalizador fresco o reactivado a servicio como el primer reactor en la serie de reactores múltiples (es decir, nuevo → primer reactor, primer reactor → segundo; segundo → tercero y tercero → reactivación o reemplazo de catalizador) u opcionalmente llevar un nuevo reactor a servicio como el último reactor en la serie, ya que el segundo reactor se desplaza como el primer reactor (contrario de la secuencia hacia adelante presentada);

(2) los reactores se dividen en dos grupos de reactores de la primera zona de reacción y de la segunda zona de reacción teniendo cada grupo un reactor de repuesto para rotación entre servicio y reemplazo/reactivación de catalizador;

(3) llevar el reactor menos activo a una serie de los reactores múltiples fuera de servicio para la reactivación del catalizador, cuando sea necesario, y llevar un reactor de repuesto (en el que el catalizador ya ha sido reactivado) a servicio para reemplazar el reactor puesto fuera de servicio.

En un procedimiento alternativo, se usan dos reactores en serie como la primera zona de reacción. La secuencia de los dos reactores se alterna periódicamente entre ser el primer reactor y el segundo reactor después de la puesta en servicio durante un periodo de tiempo determinado, digamos cada 6.000 horas; esta rotación se repite tantas veces como sea necesario. No hay reactor de repuesto para la segunda zona de reacción. Este tipo de operación es posible debido a la adición de cantidades traza de compuestos de metal activo al primer reactor en la serie. Se retiran DEC y fenol en la corriente de la primera zona de reacción por destilación y después se somete la corriente restante a desproporcionamiento de EPC para producir DPC en la segunda zona de reacción. Hay dos maneras de llevar a cabo el desproporcionamiento.

(1) En el primer método, el desproporcionamiento se realiza en presencia de catalizador sólido en un reactor de lecho fijo tal como reactor de destilación catalítico. Hay un reactor de repuesto para el reemplazo del reactor en servicio. El catalizador desactivado es sometido a reactivación del catalizador descrito anteriormente.

(2) En el segundo método, el desproporcionamiento se realiza en un reactor de destilación catalítico en ausencia de un catalizador sólido y no hay reactor de repuesto. La especie de metal soluble activa en la corriente que procede de la primera zona de reacción sirve como un catalizador homogéneo para la reacción de desproporcionamiento.

Se entiende que la columna de destilación catalítica, en la que está presente o ausente un catalizador sólido, para la segunda zona de reacción se designa de manera que la sección de la mitad superior de la columna (sección de recuperación de fenol) sirva principalmente para separar por destilación fenol en la nueva mezcla de reacción de la primera zona de reacción y la sección de la mitad del fondo sirve principalmente para realizar desproporcionamiento de EPC o MPC. En un diseño de procedimiento alternativo, se separa una columna de recuperación de fenol y una columna de destilación catalítica en dos columnas, aunque puede tener lugar algo de desproporcionamiento en la sección del fondo de la columna de recuperación de fenol. Como se indicó anteriormente, dependiendo de la concentración de fenol en la nueva corriente de alimentación, se puede retrasar una recuperación de fenol hasta después de desproporcionamiento, aunque puede ser eliminado algo de fenol en la columna de destilación catalítica como corriente de vapor del destilado de cabeza junto con DEC. Se puede hacer funcionar la columna de destilación catalítica para desproporcionamiento a una presión subatmosférica.

La Figura 1 es un diagrama de flujo simplificado que ilustra un procedimiento para la producción continua de DPC con tres columnas de destilación catalítica según realizaciones descritas en la presente memoria. Dos columnas de destilación catalítica en serie sirven como la primera zona de reacción para transesterificación de DEC con fenol para producir EPC y etanol en presencia de un catalizador sólido y una columna de destilación catalítica sirve como la segunda zona de reacción para desproporcionamiento de EPC para producir DPC y DEC.

Haciendo referencia ahora a la Figura 1, se ilustra un procedimiento para la producción de DPC de DEC y fenol según realizaciones descritas en la presente memoria. C1 y C2 son columnas de destilación catalítica para realización de transesterificación; C3 es una columna de recuperación de etanol; C4 es una columna de recuperación de DEC (columna de purga de fenetol); C5 es una columna de destilación catalítica para desproporcionamiento y recuperación de fenol; C6 es una columna de recuperación de EPC y C7 es una columna de recuperación de DPC.

Las columnas C1 y C2 son una serie de columnas de destilación catalítica, en las que se ponen dispositivos de empaquetamiento estructurados en la zona de reacción R1 y R2, respectivamente. Los dispositivos de empaquetamiento especialmente estructurados contienen catalizador sólido. Las corrientes 1 y 4, respectivamente, de alimentación que contienen fenol y DEC, se introducen en una bandeja en la sección superior de las columnas

C1 y C2 de destilación catalítica, por encima de las zonas R1 y R2 de reacción catalítica. La relación molar de DEC a fenol en las corrientes de alimentación de DEC fresco y fenol fresco puede ser aproximadamente 1:2. Las relaciones molares de DEC a fenol en las zonas R1 y R2 de reacción catalítica, sin embargo, se controlan para que sean de aproximadamente 12:1 a aproximadamente 1:2,5 en algunas realizaciones; de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:2 en otras realizaciones y de aproximadamente 7:1 a aproximadamente 1:1 en otras realizaciones más.

También se introduce un compuesto organometálico soluble en una bandeja en la sección superior de C1 por el conducto 3 de flujo. Por ejemplo, para un catalizador sólido que contiene titanio en las zonas R1 y R2 de reacción, una disolución que contiene un compuesto de titanio soluble tal como  $Ti(OEt)_{4-x}(OPh)_x$  (donde x es 0, 1, 2, 3 ó 4) o sales de titanio de monoésteres de ácido carbónico, tales como etilcarbonatos de etoxititanio o mezclas de éstos, se pueden introducir en la parte superior del primer reactor C1 de columna de destilación catalítica. El disolvente para la disolución catalítica puede ser DEC, una disolución mixta de DEC y fenol, una disolución mixta de DEC y etanol o una disolución mixta de DEC, etanol y fenol, por ejemplo.

El caudal de la disolución catalítica se puede controlar de manera que la concentración de titanio en la corriente líquida sobre el catalizador en el primer reactor de columna sea de aproximadamente 20 ppm a aproximadamente 100 ppm de metal activo (titanio para las disoluciones catalíticas de ejemplo enumeradas en el párrafo previo) en peso en algunas realizaciones; de aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 80 ppm en peso en otras realizaciones y de aproximadamente 30 ppm a aproximadamente 70 ppm en peso en otras realizaciones más.

Las corrientes 6 y 14 de vapor de destilado de cabeza de las columnas C1 y C2 de destilación catalítica se envían a una columna C3 de recuperación de etanol por el conducto 8 de flujo. Esta corriente de destilado de cabeza también puede contener cantidades minoritarias de subproductos tales como dietil éter y dióxido de carbono y una cantidad traza de fenol. Se pueden retirar dietil éter y dióxido de carbono como corriente 9 de vapor del destilado de cabeza. Se puede recuperar etanol por una extracción lateral de la columna C3 por el conducto 10 de flujo. La corriente 11 de cola puede reciclar DEC de la columna C3 a los reactores C1 y C2 de columna de destilación catalítica por los conductos 12 y 13 de flujo, respectivamente.

Se puede hacer funcionar la columna C1 de manera que la temperatura de la zona R1 de reacción catalítica esté en el intervalo de aproximadamente 160°C a aproximadamente 210°C (aproximadamente 320°F a aproximadamente 410°F). La presión del destilado de cabeza en la columna C1 puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,2 MPa (2 bar) absoluto a aproximadamente 0,5 MPa (4,8 bar) absoluto (aproximadamente 14,7 psig a aproximadamente 55 psig). La corriente 7 de cola de la primera columna C1 de destilación catalítica puede ser introducida en la parte superior de la columna C2 de destilación catalítica, que se puede hacer funcionar de manera que una temperatura en la zona de reacción catalítica pueda estar en el intervalo de aproximadamente 162°C a aproximadamente 216°C (aproximadamente 325°F a aproximadamente 420°F) y se puede hacer funcionar la columna a una presión del destilado de cabeza en el intervalo de subatmosférica, aproximadamente 0,1 MPa [1 bar (0 psig)], a aproximadamente 0,4 MPa [4,5 bar (51 psig)]. Opcionalmente se pueden introducir pequeñas fracciones de reciclado o corriente de DEC fresca a la columna C1 y C2 por los conductos 4a y 4b de flujo, respectivamente.

La concentración de EPC aumenta bajando las fases en las columnas C1 y C2 de destilación catalítica. Como tiene lugar algo de desproporcionamiento de EPC a DPC y DEC en los reactores C1 y C2 de columnas, aumenta también la concentración de DPC. La corriente 15 de la cola del reactor C2 de columna de destilación es enviada a la columna C4 de recuperación de DEC, donde se recupera DEC en la corriente 16 de vapor del destilado de cabeza. Se puede hacer funcionar la columna C4 desde una temperatura de aproximadamente 127°C a aproximadamente 204°C (aproximadamente 260°F a aproximadamente 400°F) a una presión del destilado de cabeza de aproximadamente 0,03 MPa [0,3 bar (aproximadamente 4 psia)] a aproximadamente 0,1 MPa [1,5 bar (aproximadamente 22 psia)]. Se puede introducir la corriente 16 a la columna C3 de recuperación de etanol para separar DEC y fenol que puede estar en la corriente 16, donde se puede reciclar el DEC y fenol por los conductos 11, 12, 13 a C1 y C2.

La corriente 16 de destilado de cabeza de la columna C4 también puede contener DEC y pequeñas cantidades de fenetol, fenol y etanol. Se puede usar una corriente 18 de extracción lateral de la columna C4 como una corriente de purga de fenetol, minimizando la acumulación de fenetol en el sistema.

La corriente 17 de cola de la columna C4 contiene especies catalíticas homogéneas que proceden de las columnas C1 y C2. La corriente 17 de cola se puede introducir en una posición adecuada en la sección superior de la columna C5 de destilación. Se puede usar la columna C5 para realizar desproporcionamiento de EPC y puede contener opcionalmente un catalizador heterogéneo en la zona R3 de reacción.

La columna C5 puede diseñarse y hacerse funcionar para servir dos fines: retirar fenol en la corriente 17 y el co-producto DEC del desproporcionamiento de EPC como corriente 19 de destilado de cabeza y, desproporcionamiento de EPC para formar DPC. Se hace funcionar la columna C5 de manera que la temperatura de la zona R3 de reacción catalítica homogénea esté en el intervalo de aproximadamente 165°C a aproximadamente 210°C (aproximadamente 330°F a aproximadamente 410°F) y la presión del destilado de cabeza de la columna sea de aproximadamente 7 kPa [0,07 bar (aproximadamente 1 psia)] a aproximadamente 60 kPa [0,6 bar (9 psia)].

La corriente 19 de vapor del destilado de cabeza de C5, que contiene DEC y fenol, se puede reciclar a las columnas C1 y C2 por las corrientes 20 y 21, respectivamente. La corriente 22 de cola C5 (que contiene DPC, EPC no convertido, fenol, fenetol, hidrocarburos pesados y catalizador de Ti soluble) de C5 se introduce en la columna C6 de recuperación de EPC, que puede hacerse funcionar a una temperatura de aproximadamente 168°C a aproximadamente 213°C (aproximadamente 335°F a aproximadamente 415°F) y a presiones subatmosféricas en el intervalo de aproximadamente 3 kPa [0,03 bar (aproximadamente 0,4 psia)] a aproximadamente 55 kPa [0,55 bar (8 psia)].

La corriente 25 de cola de la columna C6 de EPC se introduce en la columna C7 de recuperación de DPC para recuperar DPC como corriente 27 de extracción lateral. La columna C7 de recuperación de DPC se hace funcionar a alto vacío (por ej., < 3 kPa [0,03 bar (< 0,4 psia)]). La corriente 26 de destilado de cabeza se puede combinar con corriente 23 de destilado de cabeza de la columna C6 de EPC y se recicla a la columna C5 por el conducto 24.

Se puede recuperar o eliminar la corriente 28 de cola de la columna C7 de recuperación de DPC, que contiene hidrocarburos pesados y catalizador soluble. Si se desea, en el caso de que se usen catalizadores de titanio y se alimenten al reactor, por ejemplo, se puede recuperar titanio como catalizador de Ti soluble ( $Ti(OEt)_4$  o una mezcla de  $Ti(OEt)_4$  y etilcarbonatos de etoxi-titanio) para reciclar, como se discutió anteriormente. Como un método de eliminación, se puede enviar la corriente 28 a una refinería de titanio para recuperar Ti. Se puede recuperar DPC de la corriente 22 en trenes de recuperación y purificación alternos, que están dentro del conocimiento de los expertos en la materia.

Alternativamente, como se mencionó anteriormente, el desproporcionamiento de EPC a DPC y DEC se puede realizar en presencia de un catalizador sólido en la columna C5 de destilación catalítica. Los catalizadores sólidos en C5 se pueden desactivar, sin embargo, más rápido que los catalizadores sólidos en la segunda columna C2 de destilación catalítica, como se ilustra en la Figura 1.

Como se discutió anteriormente, en el caso de que C5 incluya un catalizador sólido, se pueden usar diversas opciones para ciclar los reactores de la columna de destilación de manera que se mantenga suficiente actividad catalítica para el procedimiento. Se pueden proporcionar suficientes válvulas y sistema de tuberías, no ilustrado, para permitir el ciclado de los reactores y está dentro de la destreza de los expertos en la materia.

La Figura 2 es un diagrama de flujo de procedimiento alternativo, donde las cifras representan partes. Hay un número similar de columnas de destilación catalítica para realizar transesterificación y desproporcionamiento y las columnas para las separaciones de material como en la Figura 1. Sin embargo, una fracción de corriente 19 de destilado de cabeza de la columna C5 de destilación catalítica se puede volver a reciclar a una columna C4 de recuperación de DEC por el conducto 30. El reciclado por el conducto 30 puede permitir así un método alternativo para purgar fenetol.

La Figura 3 ilustra otro esquema de flujo del procedimiento alternativo según realizaciones descritas en la presente memoria, similar a las Figuras 1 y 2, donde las cifras representan partes. La primera columna C1 de destilación catalítica se hace funcionar de un modo más o menos similar a los casos previos (Figuras 1 y 2). Sin embargo, la operación de la segunda columna C2 de destilación catalítica y la columna C4 de recuperación de DEC se realiza de diferentes modos de casos previos. La columna C2 puede hacerse funcionar a una temperatura mayor y una presión menor que los casos previos. La corriente 13 de reciclado de DEC se introduce en la cola de la columna C2. Opcionalmente, también se puede introducir una parte de la corriente 4 de DEC fresco en la cola de la columna C2. Debido a la operación a temperatura mayor y presión menor, la corriente 15 de cola C2 contiene menos DEC. La corriente 14 de destilado de cabeza C2 contiene fenetol, entre otros componentes. La corriente 14 se puede introducir en la columna C4, donde la corriente 17 de cola C4 es la corriente de purga de fenetol.

Se puede preparar DPC extremadamente puro de productos de DPC brutos producidos según realizaciones descritas en la presente memoria. Se puede producir el DPC de alta pureza por cristalización fraccionada usando mezclas de hidrocarburo-éter, tales como mezclas de hexano-dietil éter. En algunas realizaciones, la única impureza detectable, distinta de fenol, en el producto DPC purificado es xantona en una cantidad hasta aproximadamente 0,5 ppm en peso. El fenol en el DPC purificado puede ser una cantidad traza, tal como de aproximadamente 5 a aproximadamente 17 ppm en peso. Los análisis de trazas de impurezas en DPC producido según realizaciones descritas en la presente memoria indican que la pureza del DPC obtenido es mucho mayor que para DPC que puede ser obtenido de vendedores comunes para productos químicos de laboratorio.

### Ejemplos

Con la excepción del Experimento 1, todas las reacciones de transesterificación de DEC con fenol se realizaron en reactor de punto de ebullición de flujo ascendente. Por lo tanto, coexisten las fases vapor y líquido en la zona de reacción catalítica. La dimensión del reactor de lecho fijo fue 1,3 cm (1/2 pulgada) de diámetro por 6,5 cm (25 pulgadas) de largo. El reactor presentaba zonas de calentamiento superior y de fondo controladas por separado. El reactor de lecho fijo se montó verticalmente. El volumen de los catalizadores sólidos fue 25 ml.

## Experimento comparativo 1

Los experimentos para transesterificación de DEC con fenol se realizaron en presencia de catalizador de alcóxido de titanio homogéneo usando un reactor de autoclave de 50 ml agitado. El autoclave se cargó con aproximadamente 35 ml de una mezcla de DEC/fenol, como se determina en la Tabla 1. Se sumergió el autoclave en un baño de aceite para controlar la temperatura de reacción. Después de llevar a cabo la reacción, se retiró el autoclave del baño de aceite y se enfrió rápidamente con agua fría. No se observó difenil éter en ninguna mezcla de reacción. Los resultados de las reacciones se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1

Temperatura, °C (°F)	Presión, kPa [bar (psig)]	Duración (h)	Tipo de Catalizador	Cantidad de Catalizador (ppm en peso)	Relación en moles DEC / PhOH	Conversión de fenol (% en moles)	Selectividad de EPC y DPC (% en moles)
174 (345)	270 [2,7 (25)]	2	Etóxido de titanio	4.767	2,32	4,54	62,97
174 (345)	270 [2,7 (25)]	3	Etóxido de titanio	4.767	2,32	15,45	15,24
174 (345)	270 [2,7 (25)]	4	Etóxido de titanio	4.767	2,32	14,93	20,45
174 (345)	250 [2,5 (22)]	2	n-Butóxido de titanio	42	2,35	0,13	91,2
174 (345)	270 [2,7 (25)]	4	n-Butóxido de titanio	42	2,35	3,56	95,01

10 Cuando las concentraciones de Ti en las disoluciones de alimentación fueron 4.767 ppm en peso, la conversión máxima de fenol después de un tiempo de reacción de aproximadamente 3 horas fue aproximadamente 15% con selectividad muy deficiente (<20,5% en moles) de EPC y DPC. Cuando el tiempo de reacción fue 2 horas, la conversión de fenol fue menor que 5%; la selectividad fue mejor, pero aún deficiente (63% en moles). Cuando la  
15 concentración de catalizador se redujo a 42 ppm de Ti en peso, la selectividad mejoró mucho, pero la conversión fue deficiente.

## Experimento comparativo 2

El objetivo de este experimento fue obtener datos experimentales de catalizador homogéneo como una referencia para comparar con los resultados de los ejemplos según las realizaciones descritas en la presente memoria. No hubo catalizador sólido en el reactor. El espacio de 25 ml para un catalizador sólido en el reactor estuvo vacío. Una  
20 mezcla de reacción de 73,3% en peso de DEC y 26,7% en peso de fenol (relación molar de 2,19 de DEC/PhOH) con diversas cantidades de catalizador homogéneo de  $Ti(OEt)_{4-x}(OPh)_x$  ( $x = \sim 2$ ) se hizo pasar por un flujo ascendente del reactor en diversas condiciones de reacción de 0 a 768 horas en funcionamiento y después de 1.266 a 1.362 horas en funcionamiento. Las concentraciones de Ti en la mezcla de reacción oscilaron de 59 ppm a 709 ppm de Ti en peso, como se muestra en la Figura 4. El caudal fue 0,5 ml/min para la mayor parte del tiempo de  
25 funcionamiento. La historia del caudal de alimentación se enumera en la Tabla 2.

Tabla 2. Transesterificación

Tiempo en Funcionamiento (h)	0-333	333-354	354-426	426-1.362
Caudal de alimentación (ml/min)	0,5	0,6	0,4	0,5

Se separó por destilación etanol en los productos de transesterificación de material compuesto y después se añadió DEC para ajustar la relación molar de DEC/PhOH a 2,19 añadiendo DEC para preparar segundas alimentaciones de transesterificación. Las segundas alimentaciones de transesterificación tuvieron aproximadamente 3,4% en peso de EPC, aproximadamente 250 ppm de fenetol y aproximadamente 300 ppm de DPC en peso de promedio. La historia  
30

de las concentraciones de catalizador homogéneo en las segundas alimentaciones de transesterificación se enumera en la Tabla 3.

Tabla 3

Tiempo en Funcionamiento (h)	768-834	834-930	930-1.026	1.026-1.098	1.098-1.194	1.194-1.266
ppm de Ti en peso	188	113	174	197	300	220

5 Usando estas mezclas de alimentación, se realizó la segunda transesterificación de 768 a 1.266 horas en el tiempo de funcionamiento. La conversión de fenol en la Figura 4 para este periodo de tiempo es la conversión total por ambas transesterificaciones, 1<sup>a</sup> y 2<sup>a</sup>.

10 El intervalo de las temperaturas de reacción fue de 174°C a 210°C (345°F a 410°F) como se indica en la Figura 4. El intervalo de las presiones del reactor fue de aproximadamente 290 (2,9) a aproximadamente 550 kPa (5,5 bar) (aproximadamente 27 psig a aproximadamente 65 psig). Todas las reacciones se llevaron a cabo en condiciones de ebullición. Por lo tanto, la reacción se realizó como un sistema de fase mixta (vapor y líquido). Las temperaturas en la Figura 4 son temperaturas de la cola del reactor.

15 Cuando la concentración de catalizador en la mezcla de reacción es mayor que 118 ppm de Ti, hubo efectos adversos del catalizador en la conversión de fenol. La causa de este efecto adverso no se entiende completamente, pero puede ser el efecto de dos grupos etoxi sobre el catalizador de Ti. También, cuando la concentración de Ti en una alimentación fue mayor que aproximadamente 300 ppm, hubo problemas de taponamiento del conducto en el conducto del efluente del reactor debido a precipitación de catalizador de Ti. Por lo tanto, se instaló un par de filtro en línea para resolver los problemas de taponamiento del conducto. Cuando la concentración de Ti fue 59 ppm, el efecto de la temperatura sobre la conversión de fenol es moderado, indicando poca energía de activación de transesterificación de DEC con fenol. La conversión de fenol más alta para la primera transesterificación fue aproximadamente 11,3 % en moles con 337 ppm de Ti a 204°C (400°F) y 450 kPa [4,5 bar (50 psig)]. La conversión de fenol más alta para la segunda transesterificación fue aproximadamente 14,5 % en moles a 193°C (380°F) y 290 kPa [2,9 bar (27 psig)] con 188 ppm de concentración de Ti. El experimento también sugiere menor conversión para reacción en fase líquida (410°C y 790 kPa [7,9 bar (100 psig)]), como se esperaba.

### 25 Experimento 3

Los objetivos de este experimento fueron demostrar (1) la técnica de preparación *in situ* de n-butóxido de titanio inmovilizado sobre un soporte de gel de sílice, (2) técnica para reactivación del catalizador y (3) la realización de un reactor de lecho fijo de doble fase para la transesterificación. La doble fase de vapor y líquido en la zona de reacción catalítica se creó por ebullición de la mezcla de reacción.

30 Se trataron 45,74 g de gel de sílice granular (malla +8) con una disolución de hidróxido de sodio (7,5 g de NaOH en 550 ml de agua) a temperatura de aproximadamente 42°C durante 7 minutos con agitación a temperatura normal. Se lavó el gel de sílice, primero con agua fría y después con agua caliente (aproximadamente 80°C), para retirar cantidades traza de sodio sobre la sílice. Se secó el gel de sílice tratado resultante a 125°C durante 2 horas y después a 300°C durante 2 horas con purga de nitrógeno. El soporte de gel de sílice secado tenía 23 ppm de Na en peso. El soporte de gel de sílice tratado presentaba las siguientes propiedades: 291 m<sup>2</sup>/g de BET, 1,052 cm<sup>3</sup>/g de volumen de poro y 16,3 nm de diámetro de poro promedio.

35 Se cargaron 25 ml del soporte de gel de sílice granular secado (aproximadamente 9,3 g) en el reactor. Se preparó una disolución de n-butóxido de titanio por disolución de 27 g de n-butóxido de titanio en 500 ml de tolueno seco. Se puso la disolución de n-butóxido de titanio en un depósito. Después de hacer circular la disolución de n-butóxido de titanio por el flujo ascendente del reactor a 15 ml/min y temperatura normal durante 15 minutos, se calentó el reactor a 168°C (335°F) a una presión de aproximadamente 550 kPa [5,5 bar (65 psig)]. Se continuó la circulación a 168°C (335°F) durante 4,5 horas y después se enfrió el reactor. Después de drenar la disolución en exceso del reactor, se lavó el catalizador soportado con flujo ascendente de tolueno seco a 4 ml/min durante 1,5 horas. Se secó el catalizador lavado a 168°C (335°F) en 350 cc/min de gas nitrógeno (flujo ascendente) durante 2 horas. En el catalizador de n-butóxido de titanio preparado *in situ* resultante injertado sobre soporte granular de gel de sílice se ensayó la transesterificación de DEC con fenol.

40 Transesterificación del 1<sup>er</sup> Ciclo: La transesterificación de DEC con fenol se realizó en presencia del catalizador sólido preparado *in situ* en un reactor de punto de ebullición de lecho fijo. Se hizo pasar una mezcla de DEC y fenol (25,57% en peso de fenol y 74,43% en peso de DEC; relación molar de 2,32 de DEC/PhOH) por el flujo ascendente del lecho de catalizador sólido a 168°C (335°F), 240 kPa [2,4 bar (20 psig)] y a un caudal de alimentación de 0,2 ml/min. Este ensayo constituyó el 1<sup>er</sup> ciclo de transesterificación y los resultados se ilustran en la Figura 5. El catalizador alcanzó su actividad máxima (12 % en moles de conversión de fenol) a aproximadamente 40 horas en



funcionamiento. Después de aproximadamente 80 horas de tiempo de funcionamiento, el catalizador perdió la mayor parte de su actividad. Se sometió este catalizador desactivado a una 1ª reactivación como sigue.

5 1ª Reactivación del Catalizador: La reactivación catalítica comprende dos etapas: despolimerización / acondicionamiento de la superficie del catalizador y redepósito de metal de titanio sobre el catalizador. Después de drenar el reactor, se lavó el catalizador con flujo ascendente (300 ml) de tolueno seco a temperatura normal y después se drenó el tolueno del reactor. Se disolvieron 0,19 g de n-butóxido de titanio en 2 litros de una disolución de etanol preparada mezclando 400 ml de etanol y 1.700 ml de tolueno. Se hizo pasar la disolución de titanio por el reactor a un flujo ascendente de 2,2 ml/min a 168°C (335°F) y 1,2 MPa [12 bar (160 psig)] durante 13,5 horas. Después de drenar la disolución de titanio en exceso del reactor, se secó el catalizador a 168°C (335°F) a presión normal en flujo ascendente de nitrógeno de 200 cc/min durante 45 minutos. Se hizo circular una disolución de n-butóxido de titanio (135 g de n-butóxido de titanio en 2 litros de tolueno) por el reactor a un flujo ascendente de 15 ml/min a temperatura ambiente durante 20 minutos y después a 168°C (335°F) y 1,07 MPa [10,7 bar (140 psig)] durante 4 horas. Después de enfriar, se drenó la disolución en exceso del reactor. Se lavó el catalizador con flujo ascendente de tolueno de 4 ml/min durante 1,5 horas. Se secó el catalizador lavado a 168°C (335°F) en flujo ascendente de gas nitrógeno de 300 cc/min durante 2 horas. Se usó el catalizador reactivado en un segundo ciclo de transesterificación como sigue.

20 Transesterificación de 2º Ciclo: La transesterificación se realizó de manera idéntica al 1º ciclo. El resultado se ilustra en la Figura 5. El catalizador reactivado no realizó tan bien como en el 1º ciclo y se destruyó el catalizador sólo después de aproximadamente 40 horas en funcionamiento. Se realizó después una 2ª reactivación del catalizador como sigue.

25 2ª Reactivación del catalizador: Después de drenar material del reactor, se lavó el catalizador en el reactor con tolueno seco a un flujo ascendente de 10 ml/min a temperatura normal durante 30 min y después se drenó el tolueno del reactor. Se secó el catalizador en el reactor a 168°C (335°F) en gas nitrógeno a un flujo ascendente de 250 cc/min durante 1 hora. Se hizo pasar una disolución preparada mezclando 8 ml de agua, 500 ml de etanol y 1.100 ml de tolueno al reactor a un flujo ascendente de 2,2 ml/min a 168°C (335°F) y 120 kPa [12 bar (160 psig)] durante 12,1 horas. Después de drenar la disolución en exceso del reactor, se secó el catalizador a 168°C (335°F) a presión normal en un flujo ascendente de nitrógeno de 200 cc/min durante 1 hora. Se hizo circular una disolución de n-butóxido de titanio (135 g de n-butóxido de titanio en 2 litros de tolueno) por el reactor a un flujo ascendente de 15 ml/min a temperatura ambiente durante 20 minutos y después a 168°C (335°F) y 1,07 MPa [10,7 bar (140 psig)] durante 6 horas. Después de enfriar, se drenó la disolución de titanio en exceso del reactor. Se lavó el catalizador con un flujo ascendente de tolueno de 4 ml/min durante 1,5 horas. Se secó el catalizador lavado a 168°C (335°F) en flujo ascendente de gas nitrógeno de 300 cc/min durante 2 horas. El catalizador reactivado fue el usado en un tercer ciclo para la reacción de transesterificación como sigue.

35 Transesterificación de 3º Ciclo: La transesterificación se realizó de manera idéntica al 1er ciclo. El resultado se ilustra en la Figura 5. El catalizador reactivado realizó tan bien como el catalizador en el 1º ciclo. Sin embargo, el catalizador se destruyó después de aproximadamente 90 horas en funcionamiento.

40 El catalizador desactivado en el reactor fue sometido a dos reactivaciones más del catalizador en condiciones similares y después dos transesterificaciones más, con resultados similares. Después del 5º ciclo de reacciones de transesterificación, se sometió el catalizador a una 5ª reactivación de catalizador, como sigue. La historia de reactivaciones catalíticas de la 3ª a 5ª se describe a continuación.

45 3ª Reactivación del catalizador. Después de drenar todo el material en el reactor sobrante de la transesterificación de 3º ciclo, se lavó el catalizador en el reactor con flujo ascendente de tolueno seco de 10 ml/min a temperatura normal durante 1 hora y después se drenó tolueno en exceso del reactor. Se secó el catalizador en el reactor a 157°C (315°F) en gas nitrógeno a un flujo ascendente de 250 cc/min durante 1 hora. Se hizo pasar una disolución preparada mezclando 8 ml de agua, 500 ml de etanol y 1.100 ml de tolueno por el reactor a un flujo ascendente de 2,2 ml/min a 157°C (315°F) y 270 kPa [2,7 bar (25 psig)] durante 12,1 horas. Después de drenar la disolución en exceso del reactor, se secó el catalizador a 149°C (300°F) a presión normal en flujo ascendente de nitrógeno de 200 cc/min durante 1 hora. Se hizo circular una disolución de n-butóxido de titanio (135 g de n-butóxido de titanio en 2 litros de tolueno) por el reactor a un flujo ascendente de 15 ml/min a temperatura ambiente durante 20 minutos y después a 157°C (315°F) y 720 kPa [7,2 bar (90 psig)] durante 6 horas. Después de enfriar, se drenó la disolución en exceso del reactor. Se lavó el catalizador con un flujo ascendente de tolueno de 4 ml/min durante 1,5 horas. Se secó el catalizador lavado a 163°C (325°F) en un flujo ascendente de gas nitrógeno de 300 cc/min durante 2 horas.

El catalizador reactivado fue el objeto de la 4ª transesterificación. La realización del catalizador reactivado fue similar a la transesterificación del 2º ciclo. El resultado no se muestra en la Figura 5.

55 4ª Reactivación del catalizador: Después de drenar material en el reactor sobrante de la transesterificación de 4º ciclo, se lavó el catalizador en el reactor con tolueno seco a flujo ascendente de 10 ml/min a temperatura normal durante 1 hora y después se drenó el tolueno en exceso del reactor. Se secó el catalizador en el reactor a 157°C (315°F) en gas nitrógeno a un flujo ascendente de 250 cc/min durante 1 hora. Se hizo pasar una disolución preparada mezclando 8 ml de agua, 500 ml de etanol y 1.100 ml de tolueno por el reactor a un flujo ascendente de

2,2 ml/min a 157°C (315°F) y 270 kPa [2,7 bar (25 psig)] durante 12,1 horas. Después de drenar la disolución en exceso del reactor, se secó el catalizador a 149°C (300°F) a presión normal en flujo ascendente de nitrógeno de 200 cc/min durante 1 hora. Se hizo circular una disolución de n-butóxido de titanio (135 g de n-butóxido de titanio en 2 litros de tolueno) por el reactor a un flujo ascendente de 15 ml/min a temperatura ambiente durante 20 minutos y después a 157°C (315°F) y 720 kPa [7,2 bar (90 psig)] durante 6 horas. Después de enfriar, se drenó la disolución en exceso del reactor. Se lavó el catalizador con un flujo ascendente de tolueno de 4 ml/min durante 1,5 horas. Se secó el catalizador lavado a 163°C (325°F) en un flujo ascendente de gas nitrógeno de 300 cc/min durante 2 horas. El catalizador reactivado se usó después en un 5º ciclo de la transesterificación. La realización del catalizador fue similar a la transesterificación de 3<sup>er</sup> ciclo. El resultado no se muestra en la Figura 5.

5<sup>a</sup> Reactivación del catalizador: Después de drenar material del reactor, se lavó el catalizador en el reactor con un flujo ascendente de tolueno seco de 10 ml/min a temperatura normal durante 1 hora y después se drenó tolueno en exceso del reactor. Se secó el catalizador en el reactor a 124°C (255°F) en flujo ascendente de gas nitrógeno de 250 cc/min durante 1 hora. Se hizo pasar agua por el reactor a un flujo descendente de 0,3 ml/min a 152-154°C (305-310°F) y presión normal durante 6 horas. Se secó el catalizador tratado con vapor en el reactor con un flujo descendente de gas nitrógeno de 100 cc/min durante 1 hora 20 minutos a 146-149°C (295-300°F). Se hizo circular una disolución de n-butóxido de titanio (135 g de n-butóxido de titanio en 1.600 ml de tolueno) por el reactor a un flujo ascendente de 15 ml/min a temperatura ambiente durante 20 minutos y después a 127°C (260°F) y 310 kPa [3,1 bar (30 psig)] durante 6 horas. Después de enfriar, se drenó disolución en exceso del reactor. Se lavó el catalizador con un flujo ascendente de tolueno de 4 ml/min durante 1,5 horas. Se secó el catalizador lavado a 138°C (280°F) en 300 cc/min de flujo ascendente de gas nitrógeno durante 2 horas. El catalizador reactivado fue sometido después a una 6ª transesterificación como sigue.

Transesterificación de 6º Ciclo: La transesterificación se realizó de manera idéntica al 1<sup>er</sup> ciclo. El resultado se ilustra en la Figura 5. El catalizador reactivado realizó tan bien como en el 1<sup>er</sup> ciclo. Curiosamente, el catalizador se desactivó a una velocidad más lenta.

Los experimentos anteriores demuestran que es posible reactivar catalizador de alcóxido de titanio desactivado inmovilizado sobre un soporte de gel de sílice in situ. Sin embargo, la duración del ciclo del catalizador puede ser demasiado corta para practicar esta tecnología en reactores comerciales grandes para la producción continua de carbonatos aromáticos.

#### Experimento 4

El objetivo de este experimento fue demostrar la duración prolongada del ciclo del catalizador que se puede lograr añadiendo una cantidad traza (42 ppm de Ti en peso) de un compuesto de Ti soluble (n-butóxido de titanio) en la corriente de alimentación. El catalizador desactivado de la transesterificación de 6º ciclo en el Experimento 3 se sometió de nuevo a una 7ª reactivación del catalizador, como sigue. Después de drenar material en el reactor, se lavó el catalizador en el reactor con 10 ml/min de flujo ascendente de tolueno seco a temperatura normal durante 1 hora y después se drenó tolueno en exceso del reactor. Se secó el catalizador en el reactor a 124°C (255°F) en 250 cc/min de flujo ascendente de gas nitrógeno durante 1 hora. Se hizo pasar una disolución mixta de agua (4 % en peso) en etanol por el reactor a un flujo descendente de 1,4 ml/min a 154°C (310°F) y presión normal durante 6 horas. Se secó el catalizador en el reactor con un flujo descendente de gas nitrógeno de 150 cc/min durante 1 hora 25 minutos a 154°C (310°F). Se hizo pasar una disolución de n-butóxido de titanio (67,5 g de n-butóxido de titanio en 800 ml de tolueno) por el reactor a un flujo ascendente de 15 ml/min a temperatura ambiente durante 20 minutos y después a 127°C (260°F) a 340 kPa [3,4 bar (35 psig)] durante 6 horas. Después de enfriar, se drenó la disolución en exceso del reactor. Se lavó el catalizador con flujo ascendente de tolueno de 4 ml/min durante 1,5 horas. Se secó el catalizador lavado a 138°C (280°F) en flujo ascendente de gas nitrógeno de 300 cc/min durante 2 horas. El catalizador reactivado fue sometido al 7º ciclo de transesterificación como sigue.

El 7º ciclo de transesterificación se realizó añadiendo una cantidad traza (42 ppm de Ti en peso) de n-butóxido de titanio en las corrientes de alimentación a diversas condiciones de reacción. Se usaron dos mezclas de alimentación diferentes en este experimento. Se usó una disolución de alimentación mixta de 19,73% en peso de fenol y 80,27% en peso de DEC (relación molar de 3,24 de DEC/PhOH) durante las primeras 593 horas en funcionamiento, seguido por 25,83% en peso de fenol y 74,17% en peso de DEC (relación molar de 2,29 de DEC/PhOH) para el resto de la realización hasta el apagado a las 749 horas en funcionamiento. Se mezcló n-butóxido de titanio en las disoluciones de alimentación de DEC/PhOH premezcladas. Las tasas de alimentación fueron 0,2 ml/min durante las primeras 353 horas de tiempo de funcionamiento, 0,3 ml/min de 353 a 401 horas en funcionamiento y después 0,2 ml/min al final de la realización. Los análisis traza de las muestras de producto tomadas en varios instantes en el funcionamiento indicaron 21 ppm de Ti a 48 horas, 44 ppm de Ti a 305 horas, 44 ppm de Ti a 449 horas, 31 ppm de Ti a 491 horas, 51 ppm de Ti a 593 horas, 51 ppm de Ti a 713 horas y 31 ppm de Ti a 749 horas. El resultado de este experimento se ilustra en la Figura 6. Las temperaturas citadas en la Figura 6 fueron las lecturas de temperatura en la cola del lecho catalítico. Las lecturas de la temperatura en la parte superior de lecho catalítico fueron normalmente 1,5-3°C (3-5°F) menores que la temperatura de la cola del reactor, dependiendo de la concentración de etanol en la corriente de producto, indicando vaporización de etanol en la sección superior del lecho catalítico. Las menores temperaturas del efluente del reactor en la parte superior del lecho catalítico llegaron ser significativas si las concentraciones de

etanol en el producto eran mayores que aproximadamente 1,2% en peso. El fenetol fue el único subproducto detectable. La selectividad del fenetol basada en fenol fue menor que 0,3% en moles.

Como se muestra en la Figura 6, no hubo desactivación catalítica durante el tiempo de funcionamiento total (749 horas), demostrando con éxito que la duración del ciclo del catalizador podía ser prolongada de menos de 80 horas a 749 horas o más por adición de 42 ppm de Ti soluble en peso a la corriente de alimentación.

El catalizador en el reactor fue analizado al final del funcionamiento, fue en su mayoría gránulos amarillos, con algunos gránulos de catalizador de color pardo oscuro. El fenóxido de titanio presenta un color similar a naranja o ámbar intenso para comparación. El análisis del catalizador gastado indicó 0,55% en peso de Ti sobre el catalizador. Esto fue un descubrimiento sorprendente.

## Experimento 5

Los objetivos de este experimento fueron demostrar: (1) la necesidad de preformar el catalizador previamente a realizar reacciones, (2) reactivación del catalizador, (3) extensión del tiempo del ciclo catalítico y (4) la necesidad de controlar el contenido en agua (menor que aproximadamente 650 ppm en peso) en alimentación. En este experimento, se usaron gránulos de óxido de silicio para preparar el soporte sobre el que se injertó n-butóxido de titanio.

Se usó soporte de gránulos de óxido de silicio (0,3 cm (1/8 pulg.), 555 ppm de Na y 2.500 ppm de Al en peso, 280 m<sup>2</sup>/g de BET SA y 1 cc/g PV) para preparar un catalizador de n-butóxido de titanio inmovilizado. Se trataron 100 g de gránulos de óxido de silicio a aproximadamente 52°C durante 5 minutos con agitación con una disolución de hidróxido de sodio (10 g de NaOH en 570 ml de agua). Se lavó la sílice con agua fría cuidadosamente y después con agua caliente (aproximadamente 80°C) para retirar cantidades traza de sodio sobre la sílice. Se secó primero la sílice tratada a temperatura ambiente, después se secó a 130°C durante 1,5 horas y después a 150°C durante 1 hora en un horno de vacío. El soporte de sílice seco tenía 150 ppm de Na en peso. El soporte de sílice preparado presentaba las siguientes propiedades: 252 m<sup>2</sup>/g de BET, 1,035 cm<sup>3</sup>/g de volumen de poro y 15,7 nm de diámetro de poro promedio.

Se cargaron 25 ml de los gránulos de óxido de silicio secos (9,72 g) en el reactor. Se llenó un depósito para la disolución de catalizador con una disolución de n-butóxido de titanio preparada por disolución de 135 g de n-butóxido de titanio en 1.600 ml de tolueno. Se hizo circular esta disolución de catalizador en flujo ascendente por el reactor a un caudal de 15 ml/min a temperatura normal durante 20 minutos, y después a 135°C (275°F) y 340 kPa [3,4 bar (35 psig)] durante 6 horas. Después de enfriar, se drenó la disolución de catalizador en exceso del reactor y después se lavó el catalizador preparado *in situ* en flujo ascendente con tolueno a temperatura normal a un caudal de 4 ml/min durante 1,5 horas. Después de drenar tolueno en exceso del reactor, se secó el catalizador a 138°C (280°F) durante 2 horas en flujo ascendente de gas nitrógeno de 350 cc/min. El catalizador resultante se usó en una transesterificación del 1er ciclo como sigue.

Transesterificación del 1er Ciclo: Se realizó la transesterificación de 1er ciclo, sin inyectar especies de titanio solubles en la corriente de alimentación, en condiciones de reacción en ebullición de 168°C (335°F) y 240 kPa [2,4 bar (20 psig)] con una velocidad de alimentación de 0,2 ml/min de flujo ascendente. La composición de la alimentación fue 26,07% en peso de fenol y 73,93% en peso de DEC (relación molar de 2,56 de DEC/fenol). El resultado se ilustra en la Figura 7. El catalizador se desactivó con el tiempo en funcionamiento. Después de aproximadamente 100 horas en funcionamiento, el catalizador perdió poca actividad.

1ª Reactivación del Catalizador: Después de drenar material del reactor, se lavó el catalizador en el reactor con un flujo ascendente de tolueno seco de 10 ml/min a temperatura normal durante 1 hora y después se drenó tolueno en exceso del reactor. Se secó el catalizador en el reactor a 124°C (255°F) en gas nitrógeno fluyendo en flujo ascendente de 250 cc/min durante 1 hora. Se hizo pasar una disolución mixta de agua (4 % en peso) y etanol por el reactor a un flujo ascendente de 2,2 ml/min a 154°C (310°F) y presión normal durante 6 horas. Se secó el catalizador a 154°C (310°F) en flujo ascendente de nitrógeno de 150 cc/min durante 1 hora 25 minutos. Se hizo circular una disolución de n-butóxido de titanio (67,5 g de n-butóxido de titanio en 800 ml de tolueno) por el reactor a un flujo ascendente de 15 ml/min a temperatura ambiente durante 20 minutos y después a 134°C (275°F) y 340 kPa [3,4 bar (35 psig)] durante 6 horas. Después de enfriar, se drenó la disolución en exceso del reactor. Se lavó el catalizador con flujo ascendente de tolueno de 4 ml/min durante 1,5 horas. Se secó el catalizador lavado a 138°C (280°F) en flujo ascendente de gas nitrógeno de 300 cc/min durante 2 horas y se usó en un segundo ciclo de la reacción de transesterificación.

Transesterificación del 2º Ciclo: El catalizador reactivado fue sometido a la transesterificación de 2º ciclo con la misma disolución de alimentación en condiciones idénticas a las de la transesterificación de 1er ciclo. El resultado se ilustra en la Figura 7. Se obtuvieron resultados similares a la transesterificación del 1er ciclo.

2ª Reactivación del catalizador: La 2ª reactivación del catalizador se realizó de una manera idéntica a la 1ª reactivación del catalizador.

Transesterificación del 3er Ciclo: El catalizador reactivado obtenido de la 2<sup>a</sup> reactivación del catalizador se sometió a un 3er ciclo de la transesterificación con especies de titanio solubles añadidas a la misma disolución de alimentación en condiciones idénticas a la transesterificación de 1er ciclo. Los resultados de la transesterificación del 3er ciclo se ilustran en la Figura 7. Se obtuvo un resultado similar al de la transesterificación de 1er ciclo, pero mantenido el catalizador a una actividad catalítica constante durante un periodo de tiempo prolongado. El análisis de trazas de una muestra tomada a las 270 horas en funcionamiento indicó 47 ppm de Ti en peso. Después de que se hubo tomado la muestra a las 270 horas en funcionamiento, se volvió a cargar el depósito de alimentación con una nueva alimentación. Desafortunadamente, la alimentación llegó a ser turbia cuando se mezcló con n-butóxido de titanio. Se cree que la turbidez fue producida por un contenido en agua inesperadamente mayor en la disolución de alimentación que las disoluciones de alimentación previas. La actividad catalítica disminuyó rápido con esta nueva disolución de alimentación. El análisis de trazas del producto de material compuesto con esta nueva alimentación indicó 9 ppm de Ti en peso. Se descubrió que el contenido en agua en la corriente de alimentación se debería mantener a menos de aproximadamente 650 ppm en peso.

Realización en Blanco (sin realizar inmovilización de catalizador de alcóxido de Ti): Se cargó el mismo reactor con 25 ml (9,54 g) de soportes de gránulos de óxido de silicio preparados por tratamiento de gránulos de óxido de silicio con una disolución de hidróxido de sodio (10 g de NaOH en 570 ml de agua) a aproximadamente 52°C durante 5 minutos con agitación. Se lavó la sílice con agua fría cuidadosamente y después con agua caliente (aproximadamente 80°C) para retirar cantidades traza de sodio sobre la sílice. Se secó primero la sílice tratada a temperatura ambiente, después se secó a 130°C durante 1,5 horas y después a 150°C durante 1 hora en un horno de vacío. No se injertó un catalizador al soporte. La reacción de transesterificación se realizó con 42 ppm de Ti en peso en la misma alimentación de la composición que anteriormente en condiciones idénticas (en condiciones de reacción en ebullición de 168°C (335°F) y 240 kPa [2,4 bar (20 psig)] con una velocidad de alimentación de flujo ascendente de 0,2 ml/min, donde la composición de la alimentación fue 26,07% en peso de fenol y 73,93% en peso de DEC (relación molar de 2,56 de DEC/fenol). Los resultados se ilustran en la Figura 7. La conversión de fenol fue menor que 2% durante toda la realización.

Esta serie de experimento (Experimento 5) demuestra con éxito que es posible reactivar catalizador desactivado y prolongar el tiempo del ciclo del catalizador a más de 250 horas. La realización en blanco demuestra claramente que es necesario preparar el catalizador previamente a realizar transesterificación. Alternativamente, se puede elegir iniciar la transesterificación con un catalizador de alcóxido de titanio injertado preparado previamente fuera del reactor. Este experimento también indica que puede ser necesario controlar el contenido en agua en la alimentación a menos aproximadamente 650 ppm en peso para mantener una actividad del catalizador constante.

#### Experimento 6

El objetivo de este experimento fue demostrar la producción continua de carbonatos aromáticos en una serie de reactores múltiples en presencia de un catalizador de óxido de titanio soportado sobre un soporte de sílice. Se trató el mismo gel de sílice granular (40,7 g) en el Experimento 3 con una disolución de hidróxido de sodio (6,86 g de NaOH en 500 ml de agua) a temperatura normal durante 7 minutos, con agitación. Se lavó el gel de sílice primero con agua fría cuidadosamente y después con agua caliente (aproximadamente 80°C), para retirar cantidades traza de sodio sobre la sílice. Se secó el gel de sílice tratado a 140°C durante 2 horas, a 345°C durante 3 horas y después a 375°C durante 2 horas. Se impregnaron 30 ml (10,99 g) con disolución de n-butóxido de titanio preparado por disolución de 4,71 g de n-butóxido de titanio en 80 ml de tolueno seco. El soporte de gel de sílice impregnado se calcinó a 500°C durante 3 horas. El contenido en titanio sobre el catalizador de óxido de titanio soportado sobre sílice fue 5,48% de Ti en peso basado en la cantidad de n-butóxido de titanio usada. Se cargaron 25 ml (9,8 g) de catalizador de óxido de titanio soportado sobre sílice en el reactor. La transesterificación de DEC con fenol se realizó en diversas condiciones. Las alimentaciones de 0 hora a 308 horas de tiempo en funcionamiento son dos mezclas diferentes de DEC y fenol. Estas alimentaciones se usaron para realizar la 1<sup>a</sup> transesterificación de DEC con fenol. El contenido en titanio en las disoluciones de alimentación de DEC/PhOH (de 0 a 308 horas en funcionamiento) fue 59 ppm de Ti en peso, preparadas por mezcla de una disolución madre de  $Ti(OEt)_{4-x}(OPh)_x$  (donde  $x = \sim 2$ ). La disolución madre de  $Ti(OEt)_{4-x}(OPh)_x$  se preparó por destilación de etanol de una disolución preparada por mezcla de una cantidad apropiada de que tetraetóxido de titanio en una disolución mixta de DEC y fenol (PhOH) (25% en peso) a de 120°C a 125°C durante aproximadamente 3 horas. Las alimentaciones de 308 horas a 986 horas en funcionamiento se prepararon por destilación de etanol de los productos de material compuesto de la 1<sup>a</sup> transesterificación. Estas alimentaciones se usaron para realizar 2<sup>as</sup> transesterificaciones, que son equivalentes a las reacciones en el segundo reactor en serie o en algunas fases por debajo del punto de alimentación de una columna de destilación catalítica multifase. Las alimentaciones de 986 horas a 1.136 horas en funcionamiento se prepararon por destilación de etanol de los productos de material compuesto de la 2<sup>a</sup> transesterificación. Estas alimentaciones se usaron para realizar 3<sup>as</sup> transesterificaciones. No se mezcló componente catalítico de titanio soluble en las alimentaciones para la transesterificación 2<sup>a</sup> o 3<sup>a</sup>. Las composiciones de la alimentación se enumeran en la Tabla 4. La transesterificación se realizó a 185°C (365°F), 290 kPa [2,9 bar (27 psig)] y una velocidad de alimentación de 0,24 ml/min. El resultado de este experimento se ilustra en la Figura 8. La conversión de fenol en la Figura 8 es la conversión de fenol total de la 1<sup>a</sup> transesterificación a la 3<sup>a</sup> transesterificación. No hubo indicio de desactivación del catalizador durante todo el funcionamiento (1.362 horas de operación continua). El examen del catalizador recuperado del reactor al final del funcionamiento indicó poca deposición de polímeros pesados. El análisis del catalizador indicó 2,3% de Ti en peso, que indica aproximadamente 58% de pérdida de Ti debido a lixiviación a la

corriente de producto. Los análisis de trazas de Ti en las corrientes de producto tomadas a las 686, 887 y 1.293 horas en funcionamiento indicaron 75, 57 y 78 ppm de Ti en peso, respectivamente.

5 El resultado de este experimento demostró claramente la producción continua de carbonatos aromáticos usando una serie de reactores múltiples con tiempo de ciclo catalítico largo por adición de una cantidad traza de un compuesto soluble de Ti en la corriente de alimentación. También, este experimento puede sugerir que pueden no ser necesarias grandes cantidades de óxido de titanio en un catalizador, ya que cualquier cantidad en exceso de óxido de titanio puede ser eliminada por lavado por formación de compuestos de organotitanio solubles. El tiempo de ciclo del catalizador es más que suficientemente largo para el tiempo requerido para la reactivación del catalizador. La selectividad combinada de EPC y DPC fue de aproximadamente 98% en moles a aproximadamente 93%, basado en fenol convertido y dependiendo de las condiciones de realización.

10 Tabla 4.

Tiempo en Funcionamiento (h)	Relación en moles DEC / PhOH en alimentación	% en peso de EPC en alimentación	Corriente de Producto % en peso	
			EPC	DPC
0-86	2,2	0	5,5	0,14
86-308	2,4	0	5,7-6,2	0,19-0,20
308-746	1,71	5,86 (1° Transesterificación)	9,2-9,7	0,44-0,48
746-986	1,89	5,51 (1° Transesterificación)	8,8-9,4	0,44-0,47
986-1.173	1,534	10,28 (2° Transesterificación)	12-12,6	0,38-0,4
1.173-1.362	1,69	10,3 (2° Transesterificación)	12,2-12,8	0,74-0,78

185°C (365°F), 290 kPa [2,9 bar (27 psig)], velocidad de alimentación de 0,24 ml/min y 25 ml de catalizador (9,8 g)

#### Experimento 7

15 El objetivo de este experimento fue demostrar la producción continua de carbonatos aromáticos en una serie de reactores múltiples por realización de transesterificación de DEC con fenol en presencia de un catalizador de etóxido de titanio inmovilizado sobre un soporte de gel de sílice.

20 Este experimento consta de dos partes; Experimento 7A y 7B. En el Experimento 7A, la inmovilización de etóxido de Ti sobre un soporte de gel de sílice se realizó previamente para realizar transesterificación. La alimentación contenía diversas cantidades de compuesto  $Ti(OEt)_{4-x}(OPh)_x$  (donde  $x = \sim 2$ ) soluble. En el Experimento 7B, se cargó el espacio de 25 ml en el reactor con 25 ml del soporte de gel de sílice y se realizó la transesterificación sin inyectar tetra-etóxido de Ti sobre el soporte de sílice.

#### Experimento 7A

25 El soporte usado para la preparación de catalizador in situ fue esferas de gel de sílice de forma esférica (1,7-4 mm de diámetro). Este soporte de gel de sílice presentaba aproximadamente 6 grupos hidroxilo por  $nm^2$ , 392  $m^2/g$  de BET, 0,633  $cm^3/g$  de volumen de poro, 6,48 nm de diámetro de poro promedio y aproximadamente 0,58 g/ml de densidad volumétrica aparente (DVA). Este soporte de gel de sílice (25 ml; 14 46 g) se cargó en el reactor. Se hizo circular flujo ascendente de disolución de etóxido de titanio (45,25 g de etóxido de titanio en 800 ml de tolueno) a 15 ml/min por el reactor a temperatura normal durante 20 minutos y después a 135°C (275°F) a 340 kPa [3,4 bar (35 psig)] durante 6 horas para inyectar etóxido de titanio sobre soporte de gel de sílice. Después de enfriar, se drenó la disolución en exceso en el sistema y después se lavó el catalizador con tolueno a 4 ml/min durante 1,5 horas. Se secó el catalizador lavado a 138°C (280°F) durante 2 horas en caudal de gas nitrógeno de 300 cc/min.

30 Se realizaron reacciones que producían EPC y DPC en diversas condiciones. El resultado se ilustra en la Figura 9A y 9B. Se realizaron todas las primeras reacciones de transesterificación con 59 ppm de Ti como  $Ti(OEt)_{4-x}(OPh)_x$  (donde  $x = \sim 2$ ) añadido a la corriente de alimentación, excepto el periodo de 709 horas a 799 horas en funcionamiento, donde se añadieron 151 ppm de Ti. La realización empezó a 185°C (365°F), 290 kPa [2,9 bar (27

psig]] y 0,24 ml/min para la primera transesterificación. Después de las primeras 50 h en funcionamiento, la temperatura disminuyó lentamente a 174°C (345°F) y la tasa de alimentación aumentó lentamente a 0,5 ml/min durante las siguientes 96 h en funcionamiento. Después, se realizaron todas las 1<sup>as</sup> y 2<sup>as</sup> transesterificaciones en las condiciones de 174°C (345°F), 290 kPa [2,9 bar (27 psig)] y 0,5 ml/min. Por destilación de etanol de los productos de material compuesto de las transesterificaciones 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup>, se prepararon las mezclas de alimentación para las transesterificaciones 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup> y 4<sup>a</sup>. De 973 h a 1.064 h de tiempo en funcionamiento, se realizó una reacción de transesterificación y desproporcionamiento mixta a 174°C (345°F) y 240 kPa [2,4 bar (20 psig)], tasa de alimentación de 0,5 ml/min. La composición de la alimentación para la reacción fue 18,553% de DEC, 0,108% de carbonato de etilbutilo, 0,283% de fenol, 0,182% desconocido, 57,508% de fenol, 22,03% de EPC, 0,054% de metilcarbonato de p-fenoxifenilo y 1,282% de DPC, en una base en peso. El resultado indica que la reacción principal es desproporcionamiento. Pero el análisis de los datos también sugiere la necesidad de eliminar DEC de la alimentación para desproporcionamiento. En la Figura 9A, las 2<sup>as</sup> transesterificaciones se realizaron a 174°C (345°F), 240 kPa [2,4 bar (20 psig)] y 0,5 ml/min oscilando la concentración de Ti en la alimentación de 44 ppm de Ti a 69 ppm de Ti en peso. En la Figura 9B, las 2<sup>as</sup> transesterificaciones se realizaron a 174°C (345°F), 290 kPa [2,9 bar (27 psig)] y 0,5 ml/min oscilando la concentración de Ti en la alimentación de 45 ppm de Ti a 75 ppm de Ti en peso. La 3<sup>a</sup> transesterificación se realizó a 174°C (345°F), 250 kPa [2,5 bar (22 psig)] y 0,5 ml/min oscilando la concentración de Ti en la alimentación de 52 ppm de Ti a 74 ppm de Ti en peso. La 4<sup>a</sup> transesterificación se realizó a 174°C (345°F), 240 kPa [2,4 bar (20 psig)] y 0,5 ml/min oscilando la concentración de Ti en la alimentación de 51 ppm de Ti a 73 ppm de Ti en peso.

La selectividad de los carbonatos aromáticos disminuyó con la conversión de fenol. La selectividad combinada de EPC y DPC durante la 1<sup>a</sup> transesterificación es aproximadamente 99 % en moles basado en fenol. La selectividad combinada de EPC y DPC durante la 4<sup>a</sup> transesterificación fue 94 moles a 95 % en moles basado en fenol.

El catalizador sólido había estado funcionando durante 14 meses hasta la terminación del experimento independiente de la actividad catalítica. Las Figuras 9A y 9B sugieren fuertemente que ha habido poca a ninguna desactivación catalítica durante más de 14 meses. Los análisis de las dos muestras de catalizador tomadas cuidadosamente desde la parte superior al fondo del lecho catalítico indican una misma cantidad de 0,28% en peso de Ti (calcinado a 550°C) basado en las dos muestras de catalizador. Este experimento demuestra con éxito que se puede obtener un ciclo de catalizador largo (más de 14 meses) añadiendo una cantidad traza de compuesto de titanio soluble a la corriente de alimentación.

Experimento 7B (Realización en Blanco).

El objetivo de este experimento fue un intento para inmovilizar alcóxido de Ti sobre un soporte de sílice mientras se realiza la transesterificación. Se añadieron varias cantidades de compuesto  $Ti(OEt)_x(OPh)_{4-x}$  soluble a la corriente de alimentación. La transesterificación de DEC con fenol se realizó a 174°C (345°F) y 290 kPa [2,9 bar (27 psig)]. El resultado se ilustra en la Figura 10.

Comparando el Blanco en el Experimento 5 (Figura 7) y Experimento 7B (Figura 10) con el resultado (Figuras 9A y 9B), hay una necesidad clara de inmovilizar alcóxido de titanio sobre soporte de gel de sílice previamente a realizar transesterificaciones. Comparando los Experimentos Comparativos 1 y 2 (Figura 4) con las Figuras 9A y 9B, se demuestra también claramente la superioridad de la nueva tecnología de los catalizadores sólidos, añadiendo una cantidad traza de compuesto organometálico activo, soluble, a la alimentación, sobre la técnica anterior.

Experimento 8

El objetivo de este experimento fue demostrar desproporcionamiento de EPC a DPC y DEC en ausencia de catalizador sólido, pero en la presencia de componentes catalíticos de Ti solubles. Las alimentaciones para el desproporcionamiento se prepararon destilando etanol, DEC y una parte de fenol de los productos de material compuesto a partir de la 4<sup>a</sup> transesterificación en el Experimento 7 en una atmósfera de nitrógeno. El catalizador de Ti homogéneo en las mezclas de alimentación se originó a partir de los productos de material compuesto de la 4<sup>a</sup> transesterificación. No se añadió catalizador de Ti soluble adicional a las mezclas de alimentación. Se añadió tolueno a dos mezclas de alimentación para crear una fase de vapor para el reactor de punto de ebullición. La primera composición de alimentación fue 16,26% de tolueno, 1,61% de DEC, 49,33% de fenol, 30,91% de EPC y 0,78% de DPC en peso y el equilibrio fueron subproductos incluyendo cantidades traza de MPC. La segunda composición de alimentación fue 16,15% de tolueno, 1,61% de DEC, 49,28% de fenol, 31,08% de EPC y 0,80% de DPC en peso y el equilibrio fueron subproductos incluyendo cantidades traza de MPC. La concentración de catalizador homogéneo en la primera y la segunda alimentación fue 180 ppm y 200 ppm de Ti en peso, respectivamente.

El desproporcionamiento se realizó en el reactor con 25 ml de espacio de catalizador vacío (en ausencia de catalizador sólido) a 179°C (355°F) y 290 kPa [2,9 bar (27 psig)]. Las tasas de alimentación fueron flujo ascendente de 0,5 ml/min durante las primeras 72 horas en funcionamiento y después 0,60 ml/min de flujo ascendente después. Los resultados de las reacciones de desproporcionamiento se ilustran en la Figura 11. Los resultados experimentales indican que también se producen pequeñas cantidades de EPC además de DPC. Xantona fue el único nuevo subproducto producido durante el desproporcionamiento en una cantidad de aproximadamente 35 ppm

en peso. No se detectó difenil éter en ningún análisis de muestra. La selectividad de todos los subproductos fue de 3,0% en moles a 3,3% en moles. Este experimento demuestra con éxito el desproporcionamiento de EPC para producir DPC y DEC según realizaciones descritas en la presente memoria.

#### Experimento 9

- 5 Este experimento demuestra la purificación de DPC. Se destiló un producto de desproporcionamiento de material compuesto del Experimento 8 para eliminar etanol, DEC y una porción sustancial de fenol usando equipos de destilación de laboratorio. El material restante en el matraz de destilación presentó la siguiente composición: 0,024% de EtOH, 0,204% de DEC, 0,017% de fenol, 1,619% desconocidos, 12,563% de fenol, 25,377% de EPC, 59,474% de DPC y 0,723% de hidrocarburos pesados. Por realización de destilación a vacío, se obtuvo DPC bruto (corte a la temperatura del vapor de 235 a 245°C). La composición de este DPC bruto fue 0,535% de desconocidos, 2,112% de fenol, 0,013% de fenil éter, 0,030% de EPC, 94,555% de DPC, 0,026% de xantona y 2,73% de hidrocarburos pesados. Este DPC bruto se recrystalizó en una mezcla de 5% en peso de dietil éter en hexano cinco veces. El producto de DPC final presentó impurezas de 0,4 ppm de xantona y 11,6 ppm de fenol en peso. No se detectaron otras impurezas por análisis de trazas. Este producto de DPC presenta una pureza mayor que DPC de alta pureza disponible en el mercado (28,7 ppm de desconocidos y 67,2 ppm de fenol en peso).

Carbonatos de dialquilo por transesterificación de un carbonato cíclico con un alcohol.

- Se produjeron de manera continua carbonatos de dialquilo realizando transesterificación de un carbonato cíclico con alcoholes en presencia de catalizadores sólidos. Como se describió anteriormente, las realizaciones descritas en la presente memoria pueden ser útiles en particular para la producción continua de carbonatos de dialquilo, tales como DMC, DEC, etc. Hay una serie de catalizadores homogéneos para transesterificación. Cuando se producen carbonatos de dialquilo realizando transesterificación de un carbonato cíclico con un alcohol en presencia de catalizadores de óxido de metal soportados u óxido de metal mixto o un catalizador sólido preparado inmovilizando un catalizador homogéneo sobre un soporte poroso, los catalizadores presentan una duración del ciclo inaceptablemente corta para la operación de reactores comerciales grandes. Las desactivaciones permanentes del catalizador implicadas en la operación con carbonatos orgánicos se producen por lixiviación de componentes catalíticos activos fuera de los catalizadores heterogéneos al medio de reacción. Por lo tanto, el carbonato de dialquilo tal como DMC se produce comúnmente realizando transesterificación en presencia de un catalizador homogéneo.

- Las realizaciones descritas en la presente memoria, sin embargo, ofrecen procedimientos para producir carbonato de dialquilo en presencia de un catalizador sólido. Los catalizadores sólidos pueden incluir uno o más elementos de los Grupos II, III, IV, V y VI de la Tabla Periódica. Un primer tipo de catalizador sólido incluye uno o más compuestos organometálicos de los elementos anteriores inmovilizados sobre un soporte poroso, que puede presentar grupos funcionales superficiales tales como hidroxilo, carbonilo, alcoxi, una mezcla de hidroxilo y alcoxi, cloro, etc. Los soportes pueden incluir sílice, óxido de titanio, materiales zeolíticos tales como MCM-41, MCM-48, SBA-15, carbono y/o materiales carbonosos, etc. Un segundo tipo de catalizador sólido incluye óxidos de metal, hidróxidos u oxihidróxidos de uno o más de los elementos anteriores depositados sobre un soporte poroso. Para mantener una actividad catalítica estable, se añade una cantidad traza de un componente catalítico soluble a la corriente de alimentación. Haciendo eso, la extensión del ciclo del catalizador se puede prolongar para que sea adecuada para un reactor comercial.

- La transesterificación se puede realizar en cualquier dispositivo físico, tal como reactores de lecho fijo tradicionales, columnas de destilación catalítica, reactores de punto de ebullición, columnas de destilación de paredes divididas, reactores de flujo pulsado o cualquier combinación de estos dispositivos. Los ejemplos de una combinación pueden incluir un reactor de punto de ebullición de lecho fijo seguido por un reactor de columna de destilación catalítica. La transesterificación de carbonatos cíclicos con un alcohol primario, tal como etanol o metanol, se puede llevar a cabo como una reacción de dos etapas, donde hay dos compuestos intermedios de carbonato de etilo y propilenglicol. También el producto de reacción contiene cantidades pequeñas de subproductos, tales como isómeros de propilenglicol etil éter, producidos por O-alquilación de propilenglicol por DEC. La transesterificación se puede realizar en una zona de reacción única o zona de reacción múltiple.

- La Figura 18 ilustra un diagrama de flujo del procedimiento simplificado para la producción continua de DEC y co-producto de propilenglicol por realización de transesterificación de carbonato de propileno con etanol en presencia de un catalizador sólido según realizaciones descritas en la presente memoria. La transesterificación, como se ilustra, se puede realizar en un reactor 101 de destilación catalítica a una temperatura de aproximadamente 149°C a aproximadamente 177°C (aproximadamente 300°F a 350°F) a una presión de aproximadamente presiones subatmosféricas a aproximadamente 1,14 MPa (11,4 bar) (es decir, aproximadamente 48 kPa (7 psia) a 1,1 MPa (165 psia)) dependiendo de la composición de la mezcla de reacción. Además del reactor 101 de destilación catalítica, el procedimiento incluye dos columnas de destilación, 102 y 114. La columna 101 de destilación catalítica incluye una zona RZ de reacción, en la que puede estar situado un catalizador sólido. La alimentación 105 de carbonato de propileno fresca se combina con corriente 117 de reciclado y se introduce la corriente 106 combinada en la columna a 101 de destilación catalítica en una posición adecuada por encima de la zona RZ de reacción de lecho catalítico sólido.

5 La corriente 107 de los destilados de cabeza de la columna 101, una mezcla de etanol, DEC y compuestos ligeros, tales como dióxido de carbono, se introduce en la columna 102 de recuperación de DEC, para la separación de DEC de componentes más ligeros. La corriente 108 de los destilados de cabeza de la columna 102 se puede introducir en un tambor 110 de separación gas-líquido para separar etanol líquido de gases descargados por el conducto 111. El etanol líquido recuperado del tambor 110 en la corriente 112 se combina con la corriente 103 de alimentación de etanol fresca y se calienta la corriente 104 combinada para producir vapor de etanol introducida en la columna 101 de destilación catalítica en la posición adecuada por debajo de la zona RZ de reacción. La corriente 109 de cola de la columna 102 de destilación contiene el producto, DEC, que puede ser enviado a un tanque de almacenamiento (no mostrado) u otros procedimientos aguas abajo.

10 La corriente 113 de cola de la columna 101 de destilación catalítica, que contiene propilenglicol, carbonato de propileno, compuestos intermedios de reacción y subproductos tales como 1-etoxi-2-propanol, hidrocarburos pesados, etc. y una cantidad traza de catalizador, se introducen en la segunda columna 114 de destilación para recuperar una corriente 115 de destilado de cabeza que contiene propilenglicol, 1-etoxi-2-propanol, etc. Se puede recuperar propilenglicol de la mezcla en la corriente 115 por destilación (no mostrado). La corriente 116 de la cola de la columna 114 se recicla a la columna a 101 de destilación catalítica por los conductos 117 y 106. Se puede purgar una porción del vapor 116 de cola del sistema por la corriente 118 para evitar la acumulación de hidrocarburos pesados en el sistema.

20 Se introduce una cantidad traza de compuesto organometálico soluble en la columna 101 de destilación catalítica por encima de la zona de reacción catalítica por el conducto 119. En algunas realizaciones, la disolución catalítica se alimenta a una tasa de manera que la mezcla de reacción líquida que fluye hacia abajo de la zona RZ de reacción catalítica contenga una cantidad traza, típicamente de 5 ppm a aproximadamente 100 ppm de metal en peso, de componente metálico soluble, tal como compuestos de Mg, Ca, Zn, La, Ac o Ti.

La producción de carbonatos de dialquilo se ilustra por los siguientes experimentos.

#### Experimento 10

25 El objetivo de este experimento fue demostrar la transesterificación de carbonato de propileno con etanol para producir DEC y propilenglicol en presencia de un catalizador sólido. El catalizador sólido se prepara in situ por inmovilización de etóxido de titanio sobre un soporte de gel de sílice.

30 Se cargó el reactor con 25 ml (1,7-4 mm de diámetro) de un soporte de gel de sílice esférico. El peso del soporte fue 10,097 g. Este soporte de gel de sílice presentaba aproximadamente 6 grupos hidroxilo por nm<sup>2</sup>, 314 m<sup>2</sup>/g de BET, 1,055 cm<sup>3</sup>/g de volumen de poro y 13,46 nm de diámetro de poro promedio. Se hizo circular flujo ascendente de disolución de etóxido de titanio (40 g de etóxido de titanio en 800 ml de tolueno) por el reactor a 15 ml/min a temperatura normal durante 30 minutos y después a 135°C (275°F) y 340 kPa [3,4 bar (35 psig)] durante 6 horas para injertar etóxido de titanio sobre el soporte de gel de sílice. Después de enfriar, se drenó la disolución en exceso del reactor y después se lavó el catalizador con tolueno a 4 ml/min durante 1,5 horas. Se secó el catalizador lavado a 138°C (280°F) durante 2 horas en 300 cc/min de flujo de gas nitrógeno.

35 Se prepararon disoluciones mixtas de carbonato de propileno y etanol y se mezclaron 45 ppm de Ti como etóxido de titanio en las disoluciones de alimentación mixtas. Se realizaron transesterificaciones con varias mezclas de alimentación en fase líquida de flujo ascendente a 174°C (345°F) y 1,8 MPa [17,9 bar (245 psig)]. Las condiciones de funcionamiento se enumeran en la Tabla 5. Los resultados de este experimento se ilustran en la Figura 12.

40 Tabla 5.

Tiempo en Funcionamiento (h)	Relación molar de EtOH / PC en alimentación	Velocidad de Alimentación (ml/min)	Ti en Alimentación (ppm en peso)	Nota
0-24	0,64	0,3	45	1 <sup>o</sup> Transesterificación
24-90	6,64	0,4	45	1 <sup>o</sup> Transesterificación
90-120	5,23	0,4	45	1 <sup>o</sup> Transesterificación
120-143	4,89	0,4	45	1 <sup>o</sup> Transesterificación
143-167	3,67	0,4	45	1 <sup>o</sup> Transesterificación
167-215	6,41	0,4	45	1 <sup>o</sup> Transesterificación



Tiempo en Funcionamiento (h)	Relación molar de EtOH / PC en alimentación	Velocidad de Alimentación (ml/min)	Ti en Alimentación (ppm en peso)	Nota
215-287	5,52	0,4	45	1 <sup>st</sup> Transesterificación
287-335	5,52	0,5	45	1 <sup>o</sup> Transesterificación
335-383	6,76	0,5	45	1 <sup>o</sup> Transesterificación
383-647	6,9	0,5	89	2 <sup>o</sup> Transesterificación
647-815	6,3	0,5	90	3 <sup>o</sup> Transesterificación
815-887	6,41	0,5	45	1 <sup>o</sup> Transesterificación
887-893	4,95	0,5	45	1 <sup>o</sup> Transesterificación
893-1.055	6,03	0,5	45	1 <sup>o</sup> Transesterificación
1.055-1.151	6,2	0,5	45	1 <sup>o</sup> Transesterificación
1.151-1.223	4,13	0,5	45	1 <sup>o</sup> Transesterificación
1.223-1.313	4,72	0,5	45	1 <sup>o</sup> Transesterificación
1.313-1.397	3,65	0,5	45	1 <sup>o</sup> Transesterificación
1.397-1.469	5,27	0,5	0	1 <sup>o</sup> Transesterificación

5 Los resultados de este experimento demuestran claramente que se puede producir DEC (un carbonato de dialquilo) por realización de la transesterificación de un carbonato cíclico tal como carbonato de propileno con etanol en presencia de catalizador de alcóxido de Ti sólido inmovilizado sobre un soporte de gel de sílice por adición de una cantidad traza de un compuesto de Ti soluble en la corriente de alimentación. Sin la adición de una cantidad traza de Ti en la corriente de alimentación, la actividad catalítica disminuye rápidamente como se muestra en la Figura 12 durante 1.397-1.469 horas de funcionamiento.

#### Experimento 11

10 El objetivo de este experimento es demostrar la transesterificación de carbonato de propileno con etanol para producir DEC y propilenglicol en presencia de un catalizador sólido. El experimento consta de dos partes; Experimentos Comparativos 11A (no invención) y 11B.

#### Experimento comparativo 11A

15 La transesterificación se realizó en presencia de un terc-butóxido de magnesio homogéneo. La relación molar de etanol/carbonato de propileno de la mezcla de alimentación fue 6,85. La concentración de catalizador homogéneo fue 57 ppm de Mg en peso. La transesterificación se realizó a 168°C (335°F), 1,8 MPa [17,9 bar (245 psig)] y 0,5 ml/min. El resultado se ilustra en la Figura 13. La conversión promedio de carbonato de propileno es aproximadamente 24,3% en moles. La selectividad promedio de DEC y propilenglicol son 95,7 y 94,3% en moles, respectivamente.

#### Experimento 11B

20 La transesterificación se realizó en presencia de un catalizador sólido. El catalizador sólido de partida fue MgO soportado sobre un soporte de gel de sílice. Se preparó una disolución de nitrato de magnesio disolviendo 10,098 g de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en 22,73 g de agua desionizada por impregnación incipiente. Se depositó nitrato de magnesio sobre 30 ml (11,777 g) del mismo soporte de gel de sílice usado en el Experimento 10 por impregnación incipiente. Se secó el producto de impregnación a 100°C en horno de vacío durante una hora, seguido por calcinaciones a

510°C durante 2 horas para preparar MgO soportado sobre gel de sílice. Se cargaron 25 ml (10,77 g) de este catalizador de óxido mixto superficial de MgO y gel de sílice en el reactor. La transesterificación de carbonato de propileno con etanol se realizó en diversas condiciones enumeradas en la Tabla 6.

Tabla 6

Tiempo en Funcionamiento (h)	Relación molar de EtOH / PC en alimentación	Velocidad de Alimentación (ml/min)	Mg en Alimentación (ppm en peso)	Nota
0-79	6,96	0,5	111	1° Transesterificación
79-175	10,12	0,5	111	1° Transesterificación
175-341	6,95	0,5	56	1° Transesterificación
341-413	6,89	0,5	34,8	1° Transesterificación
413-485	7,17	0,5	42,8	1° Transesterificación
485-570	3,41	0,5	41,5	1° Transesterificación
570-666	4,14	0,5	34,5	1° Transesterificación
666-738	5,39	0,5	34,5	1° Transesterificación
738-834	6,59	0,5	37,5	2° Transesterificación

5

Los productos de reacción contenían 1-etoxi-2-propanol y dipropilenglicol como subproducto. No se detectó dietil éter en ninguna muestra de producto. También se ilustra el resultado en la Figura 14. La selectividad promedio de DEC y propilenglicol durante la 1ª transesterificación es 95,3% en moles y 94,8 % en moles, respectivamente. En general, la selectividad disminuye lentamente con la conversión de carbonato de propileno. También aumenta la selectividad con la relación molar de EtOH/carbonato de propileno. La selectividad promedio de DEC y propilenglicol para la 2ª transesterificación es 94,0% en moles y 92,8% en moles, respectivamente.

10

Carbonatos de dialquilo de urea y un alcohol según realizaciones descritas en la presente memoria.

15

Según publicaciones tales como P. Ball *et al.* y D. Wang *et al.*, como se refirió anteriormente, los catalizadores heterogéneos útiles para la producción de carbonatos de dialquilo de urea y un alcohol pueden incluir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sílice. La SiO<sub>2</sub> condensada no es un catalizador, sino que puede llegar a ser catalítica en presencia de PPh<sub>3</sub>. También se pueden usar ZnO y MgO soportados sobre sílice para producir carbonatos de dialquilo de urea y un alcohol.

20

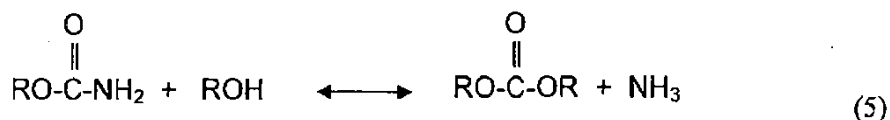
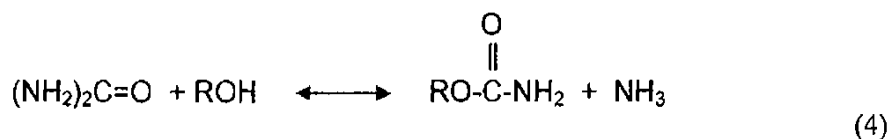
Sin embargo, los catalizadores de óxido de metal tales como ZnO o MgO lixivian de catalizadores sólidos en las condiciones de reacción, dando como resultado desactivación catalítica permanente. La duración del ciclo del catalizador es muy importante en la producción comercial de carbonatos de dialquilo usando un reactor de columna de destilación catalítica, ya que la destilación catalítica proporciona rápida eliminación de DMC o DEC y amoníaco del medio de reacción catalítico líquido, mejorando la productividad y selectividad del carbonato de dialquilo. Adicionalmente, los catalizadores heterogéneos descritos anteriormente no son tan eficaces como el catalizador de dimetóxido de dibutilestaño homogéneo.

25

30

Según realizaciones descritas en la presente memoria, los carbonatos de dialquilo se pueden producir de manera continua produciendo la alcoholisis de urea con un alcohol en dos etapas en presencia de un catalizador sólido. Las dos etapas de reacción son reacciones de equilibrio. Ejemplos de alcoholes usados para producir los carbonatos de dialquilo incluyen metanol, etanol, propanol, etc. En la primera etapa de la reacción, se hace reaccionar urea con un alcohol en una columna de destilación reactiva (pre-reactor), que sirve como la primera zona de reacción, en ausencia o presencia de un catalizador para producir carbamato de alquilo y amoníaco. El catalizador no es necesario para la reacción de la primera etapa. Las impurezas en las corrientes de alimentación tales como agua y carbamato de amonio se eliminan como CO<sub>2</sub> y amoníaco en la primera zona de reacción también, protegiendo los catalizadores aguas abajo. En la reacción de segunda etapa, el carbamato de alquilo producido en la primera zona de reacción se hace reaccionar con alcohol para producir carbonato de dialquilo y amoníaco en presencia de un

catalizador sólido en una o más columnas de destilación catalíticas (reactores primarios), que sirven como la segunda zona de reacción. La reacción de dos etapas se puede ilustrar como sigue:



5 El catalizador sólido se puede preparar por inmovilización, por ejemplo, de un compuesto de organotitanio sobre un soporte tal como sílice o material carbonoso. Hay dos tipos de catalizadores al comienzo de la reacción. El primer tipo de catalizador es alcóxido de metal, una sal de metal de un monoéster de ácido carbónico, o una mezcla de éstos, inmovilizado sobre un soporte tal como sílice o material carbonoso. El segundo tipo del catalizador es óxido de metal soportado sobre un soporte tal como sílice, alúmina, titania, circonia, material carbonoso, etc. Los componentes de metal activo pueden ser elementos tales como Sn, Sb, Ti, Zr, Zn, Mg, Ca, etc.

De nuevo, se añade una cantidad pequeña de un compuesto de metal soluble a la corriente de reacción que va al reactor para mantener la actividad catalítica durante una duración del ciclo prolongada. Haciendo eso, la duración del ciclo del catalizador se puede prolongar para que sea adecuada para uso en procedimientos comerciales. Se cree que el catalizador de trabajo en las condiciones de estado estacionario es un alcóxido de metal, alcoxialquilcarbonato de metal (sal de monoéster de ácido carbónico u oligómeros o mezclas de éstos, inmovilizado sobre un soporte. La concentración de compuesto organometálico soluble, tal como dialcóxido de dibutilestaño, en la mezcla de reacción es significativamente menor que el catalizador homogéneo usado en la Patente de EE.UU. N° 7.074.951.

Se puede usar un disolvente de alta ebullición, tal como triglime, como disolvente en la segunda etapa y sirve como un cocatalizador para mejorar la velocidad de reacción y la selectividad. Mayormente, debido al alto punto de ebullición del disolvente, la reacción se puede realizar a baja presión, lo que ayuda a la eliminación rápida de DEC y amoníaco del medio de reacción líquido en la fase de vapor junto con vapor de etanol en exceso como gas de depuración, dando como resultado alta productividad y selectividad de DEC. Las realizaciones descritas en la presente memoria ofrecen un procedimiento mejorado alternativo para producir carbonato de dialquilo en presencia de un catalizador sólido. Este procedimiento puede ser un procedimiento más "ecológico", debido a que la concentración de catalizador de estaño en la corriente del procedimiento es sustancialmente reducida comparado con procedimientos a base de catalizador homogéneo como se demuestra en el Ejemplo 14 a continuación. La cantidad traza de compuesto catalítico soluble en la corriente del procedimiento permanece en el sistema. No es necesaria recuperación o separación de compuesto catalítico soluble en la corriente del procedimiento.

La Figura 15 ilustra un diagrama de flujo del procedimiento para la producción continua de DEC según las realizaciones descritas en la presente memoria. Se usa un reactor 36 de columna de destilación de diámetro doble como el pre-reactor para retirar impurezas en las corrientes de alimentación y para la conversión de urea en carbamato de etilo (CE). Se prepara disolución de urea en un tambor 34 mezclando alimentación 31 de urea y corriente 33 de etanol. La corriente 33 de etanol puede incluir alimentación 32 de etanol fresca y etanol de la corriente 74 de reciclado.

La disolución 35 de urea del tambor 34 se introduce en el medio de una sección de columna más estrecha superior del reactor 36 de torre de doble diámetro. El reactor 36 sirve como un pre-reactor para limpiar las impurezas (agua y carbamato de amonio) en las alimentaciones, etanol y urea, y convertir la urea en CE. La corriente 37 de vapor del pre-reactor 36 está constituida por amoníaco, dióxido de carbono y etanol. La disolución mixta limpia se retira del pre-reactor 36 como corriente 38 de cola. La corriente 38 se introduce en el reactor 39 primario (columna de destilación catalítica) en una posición por encima de una zona 39R de reacción catalítica que contiene un catalizador sólido.

La corriente 40 de etanol reciclado se introduce al reactor 39 como vapor de etanol sobrecalentado en una posición por debajo de la zona 39R de reacción catalítica. La corriente de cola de la columna 39 de destilación catalítica se recicla a una posición por encima del punto de alimentación del conducto 38 en la parte superior de la columna 39 por los conductos 42, 44 y 78. Una corriente 43 secundaria pequeña del bucle de reciclado se combina con la corriente 65 de cola de la columna 63 de recuperación de DEC a la corriente 66, que se introduce para limpiar el reactor 67 en una posición por encima de la zona de reacción catalítica, que es otra columna de destilación catalítica pequeña que contiene un catalizador sólido. La corriente 43 secundaria puede incluir etanol, amoníaco, etilamina, dietil éter, DEC, carbamato de etilo, etilcarbamato de N-etilo, triglime (TG), hidrocarburos pesados y una cantidad traza de componente catalítico soluble. La corriente 65 de cola de la columna 63 de recuperación de DEC puede incluir: carbamato de etilo, etilcarbamato de N-etilo, TG y una cantidad traza de catalizador. La corriente 68 de

destilado de cabeza del reactor 67 limpio puede incluir: amoníaco, etilamina, CO<sub>2</sub>, dietil éter, etanol y DEC. La corriente 69 de cola del reactor 67 de limpieza pueden incluir amoníaco, etilamina, CO<sub>2</sub>, dietil éter, etanol, etilcarbamato de N-etilo, carbamato de etilo, compuestos heterocíclicos y una cantidad traza de componente catalítico soluble.

- 5 La corriente 69 de cola del reactor 67 se enfría a compuestos heterocíclicos precipitados en el sistema 70 de enfriamiento/filtro. Se retira el subproducto sólido precipitado del sistema 70 por el conducto 71. La corriente 72 líquida del sistema 70 se divide en dos corrientes 77 y 78 para reciclar un reactor 67 de limpieza y reactor 39 primario, respectivamente.

- 10 La corriente 41 de destilado de cabeza del reactor 39 primario se puede combinar con corriente 68 de destilado de cabeza del reactor 67 de limpieza a la corriente 42. La corriente 41 de destilado de cabeza del reactor 39 primario puede incluir amoníaco, CO<sub>2</sub>, etilamina, dietil éter, etanol, carbamato de etilo, etilcarbamato de N-etilo, DEC, TG y una cantidad traza de catalizador. La corriente 42 combinada se introduce en la columna 43 de destilación, donde se separan los compuestos ligeros y más pesados. La corriente 44 de destilado de cabeza de la columna 43 de destilación, que puede incluir amoníaco, CO<sub>2</sub>, etilamina, dietil éter y etanol, se combina con corriente 37 de destilado de cabeza del pre-reactor 36 a la corriente 45 para introducirlo en la columna 46 de destilación.

La corriente 47 de destilado de cabeza de la columna 46 de destilación se enfría para producir la reacción de CO<sub>2</sub> con amoníaco para formar carbamato de amonio. Se precipita carbamato de amonio en amoníaco líquido y se retira como sólidos por el conducto 49 del sistema 48 de enfriamiento/filtro. La corriente 50 de amoníaco líquido del sistema 48 de enfriamiento/filtro se envía a un tanque de almacenamiento de amoníaco.

- 20 La corriente 51 de cola de la columna 46 puede incluir etilamina, dietil éter, etanol y una traza de DEC. La corriente 51 se introduce en la columna 52 de recuperación de etilamina. La corriente 53 de etilamina de destilado de cabeza se envía a un tanque de almacenamiento. La corriente 54 de cola de la columna 52 se combina con la corriente 55 de cola de la columna 43 de destilación a la corriente 56. La corriente 56 se introduce en la columna 57 de recuperación de éter. Se retira éter de la columna 57 de destilación como corriente 58 de destilado de cabeza, que se envía a un tanque de almacenamiento de éter. La corriente 59 de cola de la columna 57 de destilación se introduce en la columna 60 de destilación (columna de recuperación de etanol).

- El etanol recuperado como corriente 61 de destilado de cabeza se recicla al reactor 39 primario, reactor 67 de limpieza y pre-reactor 36 (o tambor 34). La corriente 74 de reciclado de etanol es una porción minoritaria de la corriente 61 de destilado de cabeza de la columna 60 de destilación (columna de recuperación de etanol). La corriente 61 se divide en tres corrientes, 40, 73 y 74. La corriente 73 se recicla al reactor 67 de limpieza. La corriente 74 se recicla al tambor 34 para preparación de disolución de urea. La corriente 40, que puede ser una porción principal de la corriente 61, se recicla al reactor 39 primario. La corriente 62 de cola de la columna 60 de recuperación de etanol se introduce en la columna 63 de recuperación de DEC. Se recupera DEC del producto como corriente 64 de destilado de cabeza de la columna 63 de destilación y se envía a un tanque de almacenamiento de DEC. La corriente 65 de cola de la columna 63 puede incluir: carbamato de etilo, etilcarbamato de N-etilo, TG y una cantidad traza de componente catalítico soluble. Esta corriente 65 se envía al reactor 67 de limpieza por el conducto 66.

- Se puede producir DMC de metanol y urea en un procedimiento similar al procedimiento para producir DEC como se describe con respecto a la Figura 15. Sin embargo, se entiende que el DMC del producto final se recupera de una corriente del procedimiento que tiene un azeótropo metanol-DMC. La recuperación de DMC por descomposición de un azeótropo de metanol-DMC por una técnica de destilación extractiva de disolvente está documentada, tal como se describe en la Patente de EE.UU. N° 7.074.951.

#### Experimento 12

- 45 El objetivo de este experimento es demostrar la reacción de carbamato de etilo con etanol para producir DEC y amoníaco en presencia de un catalizador sólido. El catalizador sólido se preparó inmovilizando dimetóxido de dibutilestaño sobre un gel de sílice por técnica in situ.

- Se cargaron 25 ml (14,79 g) de soporte de gel de sílice de forma esférica usado en el Experimento 7A en el reactor. Se preparó una disolución de dimetóxido de dibutilestaño mezclando 87 g de dimetóxido de dibutilestaño en 2 litros de tolueno seco. Se llenó el reactor con este flujo ascendente de disolución a temperatura y presión normales. Se calentó el reactor lentamente a 110°C (230°F) mientras fluía este flujo ascendente de disolución a 2 ml/min. A 110°C (230°F), se puso el reactor a 340 kPa [3,4 bar (35 psig)] y después se continuó para calentar a 135°C (275°F). A 135°C (275°F) y 340 kPa [3,4 bar (35 psig)] se hizo pasar la disolución de dimetóxido de dibutilestaño por el flujo ascendente del reactor a 0,5 ml/min durante 6 horas. Después de enfriar, se drenó la disolución en exceso en el reactor y después se lavó el catalizador con tolueno seco a 4 ml/min de flujo ascendente durante 1,5 horas. Se secó el catalizador lavado a 104°C (220°F) a presión normal en flujo descendente de flujo de N<sub>2</sub> de 300 cc/min durante 2 horas.

La reacción se realizó haciendo pasar una disolución de 13,2% de carbamato de etilo, 31,36% de triglime y 55,44% de etanol en peso de flujo ascendente con gas nitrógeno por el lecho catalítico sólido en el reactor de punto de

ebullición. También se puede llevar a cabo la reacción en reactor de flujo descendente. Se mezclaron cantidades traza de dimetóxido de dibutilestaño en esta disolución. Las condiciones de reacción se enumeran en la Tabla 7 y los resultados de este ensayo se ilustran en la Figura 16. Los análisis de los productos de reacción indicaron cantidades traza de etilcarbamato de N-etilo y dietil éter. La selectividad de DEC basada en carbamato de etilo estaba en un intervalo de 98,5% en moles a 99,9% en moles con una tendencia general a disminuir la selectividad a medida que aumenta la conversión de carbamato de etilo.

Tabla 7.

Tiempo en Funcionamiento (h)	Temperatura, °C (°F)	Presión, kPa [bar (psig)]	Velocidad de Alimentación (ml/min)	Caudal de N <sub>2</sub> (cc/min)	Dimetóxido de dibutilestaño (ppm de Sn en peso)
0-72	174 (345)	620 [6,2 (75)]	0,5	1,5	650
72-96	174 (345)	620 [6,2 (75)]	0,5	1,5	1.300
96-156	174 (345)	620 [6,2 (75)]	0,5	1,8	1.300
156-254	174 (345)	620 [6,2 (75)]	0,5	1,5	1.950
254-298	174 (345)	540 [5,4 (63)]	0,5	0	1.950
298-406	174 (345)	540 [5,4 (63)]	0,5	1,0	1.950
406-456	174 (345)	540 [5,4 (63)]	0,5	1,5	1.950

Este experimento demuestra con éxito que se puede producir DEC a partir de urea y etanol. En la primera etapa, se produjo carbamato de etilo haciendo reaccionar urea con etanol en ausencia de un catalizador (véase la patente de EE.UU. 7.074.951). En la segunda etapa, se produjo DEC realizando la reacción de carbamato de etilo con etanol en presencia de un catalizador sólido y con adición de una cantidad traza de compuesto organometálico soluble a las corrientes de alimentación para contrarrestar la pérdida de metal debido a lixiviación. La producción comercial de DEC en la segunda etapa se realiza preferiblemente en una o más columnas de destilación catalítica.

Integración de los procedimientos de carbonato de dialquilo y carbonato de diarilo.

Se describe un procedimiento integrado para producir carbonatos de diarilo, donde el procedimiento no requiere una unidad de destilación extractiva a base de disolventes para la separación de corrientes del procedimiento azeotrópico, ahorrando costes de energía y construcción, que reduce la emisión de CO<sub>2</sub> de GHG (gas de efecto invernadero, por sus siglas en inglés) a la atmósfera. Por lo tanto, el procedimiento integrado es un procedimiento más ecológico comparado con procedimientos convencionales para la producción de carbonatos de diarilo.

Se puede conseguir un procedimiento más ecológico integrando un procedimiento para producir carbonatos de dialquilo y un procedimiento para producir carbonatos de diarilo según las realizaciones descritas en la presente memoria. Por ejemplo, se pueden producir carbonatos de dialquilo en la parte delantera del procedimiento integrado, al menos una porción del cual se puede usar después en la parte posterior del procedimiento integrado para producir carbonatos de diarilo. Como se describió anteriormente, se pueden producir carbonatos de dialquilo por uno de dos procedimientos: (1) la transesterificación de un carbonato cíclico ya que se puede producir a partir de un epóxido y dióxido de carbono y (2) reacción entre urea y un alcohol, donde la urea se puede sintetizar usando amoníaco y dióxido de carbono. Los carbonatos de dialquilo producidos en la parte delantera del procedimiento integrado por al menos uno de los dos procedimientos anteriores se pueden hacer reaccionar además después con un arilhidroxicompuento en la parte posterior del procedimiento integrado para producir los carbonatos de diarilo.

Así, los procedimientos integrados para la producción de carbonatos de diarilo según realizaciones descritas en la presente memoria se pueden producir a partir de carbonatos de dialquilo producidos exclusivamente a partir de etanol y CO<sub>2</sub>. El etanol coproducto de la etapa del procedimiento de transesterificación de DEC a EPC (carbonato de etilfenilo) se recicla para producir DEC. Se desproporciona EPC para producir DPC y DEC co-producto. El DEC se produce a partir de dióxido de carbono y etanol por compuestos intermedios. No se requiere unidad de destilación extractiva para producir DEC, debido a que el etanol y DEC no forman azeótropo (cuando se compara con metanol y DMC, que forman azeótropo). Los procedimientos para producir DPC a partir de dióxido de carbono y fenol se pueden realizar usando diversas rutas de reacción multietapa, que se detallan además a continuación.

Las ventajas de los procedimientos integrados para producir DPC de DEC según realizaciones descritas en la presente memoria pueden incluir ahorro de energía y ahorro de material para la construcción de una planta. Los procedimientos según las realizaciones no requieren separación de materiales de las composiciones que forman azeótropo y así el equipo y el uso de energía para los procedimientos descritos en la presente memoria se pueden reducir cuando se compara con producir DPC a partir de DMC, que da como resultado un azeótropo (DMC y metanol).

Usar un procedimiento integrado para producir DEC y DPC según realizaciones descritas en la presente memoria puede proporcionar adicionalmente varias ventajas sobre los procedimientos independientes. Una de las ventajas de la integración es que el coproducto de etanol producido en el procedimiento de DPC de la fase final puede ser reciclado de nuevo como materia prima para el procedimiento de DEC de la fase inicial. Por lo tanto, los costes de materia prima de material total pueden ser reducidos. En algunas realizaciones, todo o una porción del coproducto de etanol reciclado se puede combinar con una corriente de reposición de etanol fresco previamente a alimentar el procedimiento de DEC. En otras realizaciones, el coproducto de etanol reciclado sólo puede ser suficiente para alimentar el procedimiento de DEC. Alternativamente, se puede elegir usar bioetanol en vez de etanol sintético para producir DEC en la puesta en marcha de una planta integrada de producción de DPC y/o como etanol de reposición.

Otra ventaja de usar los procedimientos de DEC y DPC integrados es el ahorro de coste de energía y de costes de construcción de materiales asociados al secado de la materia prima de etanol para el procedimiento de DEC. Por ejemplo, el etanol es un compuesto hidróscopico que tiende a absorber agua del entorno, tal como la humedad atmosférica. Las impurezas del agua contenidas en la alimentación de etanol pueden afectar adversamente al procedimiento de DEC, por ejemplo, envenenando o desactivando el catalizador y taponando los conductos del procedimiento. Por lo tanto, la alimentación de etanol fresca a la unidad de DEC requiere típicamente secado para producir un etanol de alta pureza por separación de las impurezas del agua. Por el contrario, el coproducto de etanol recuperado del procedimiento de DPC de la fase final puede contener pocas a ningunas impurezas de agua. Por lo tanto, si se recicla el etanol para el procedimiento de DEC, los costes de secado, incluyendo los costes de construcción de materiales y de la energía, pueden reducirse sustancialmente o incluso eliminarse completamente.

Otra ventaja más de usar un procedimiento de DEC y DPC integrado puede ser la construcción y los ahorros de coste de operación resultantes de la eliminación de la redundancia en el equipo de tratamiento. Por ejemplo, el procedimiento de DEC y DPC puede requerir cada uno un separador para separar DEC de etanol. En el procedimiento de DEC, el efluente del reactor puede contener tanto DEC como etanol no reaccionado, que puede requerir separación. En el procedimiento de DPC, el efluente ligero recuperado de la transesterificación puede contener tanto DEC como etanol, que también puede requerir separación. Sin embargo, la integración de los procedimientos de DEC y DPC según realizaciones descritas en la presente memoria puede permitir el uso de un sistema único para la separación de DEC y etanol, dando como resultado así los ahorros de coste de construcción y operación.

Un método para producir carbonatos de diarilo según realizaciones descritas en la presente memoria implica 1) hacer reaccionar dióxido de carbono con un epóxido para producir un carbonato cíclico, 2) transesterificar el carbonato cíclico con etanol para producir carbonato de dietilo y 3) transesterificar el carbonato de dietilo para formar un carbonato de etilarilo y 4) desproporcionar el carbonato de etilarilo para formar carbonato de diarilo. Cada una de estas reacciones se puede realizar en una o más zonas de reacción, intermedia o inclusive de lo que puede ser una o más fases de separación para separar productos de reacción, agentes reaccionantes y/o subproductos de reacción.

Por ejemplo, el dióxido de carbono disponible en una planta de amoníaco, una planta de gas de síntesis o un generador eléctrico, se puede poner en contacto con un epóxido, tal como al menos uno de óxido de etileno y óxido de propileno, en un reactor de síntesis de carbonato cíclico para producir un carbonato cíclico. Un efluente del reactor de síntesis de carbonato cíclico que contiene un carbonato cíclico se puede poner en contacto con etanol en presencia de un catalizador de transesterificación según las realizaciones descritas en la presente memoria para producir carbonato de dietilo y un glicol. El producto de carbonato de dietilo y etanol no reaccionado se pueden recuperar y separar. El carbonato de dietilo se puede alimentar después a la reacción de transesterificación para producir carbonato de etilfenilo y para producir además el carbonato de difenilo a partir del carbonato de etilfenilo por una reacción de desproporcionamiento según las realizaciones descritas en la presente memoria. El etanol puede ser devuelto al sistema para transesterificar un carbonato cíclico para producir carbonato de dietilo.

Otro método para producir carbonatos de diarilo según las realizaciones descritas en la presente memoria implica urea, que puede ser producida haciendo reaccionar dióxido de carbono con amoníaco. La alcoholisis de la urea con etanol puede producir entonces carbonato de dietilo, que puede ser transesterificado y desproporcionado como anteriormente para formar carbonato de diarilo. Cada una de estas reacciones se puede realizar en una o más zonas de reacción, intermedia o inclusive de lo que puede ser una o más fases de separación para separar productos de reacción, agentes reaccionantes y/o subproductos de reacción.

Haciendo referencia ahora a la Figura 19, se ilustra un diagrama de flujo de bloques simplificado de un procedimiento integrado para la producción de carbonatos de diarilo según las realizaciones descritas en la presente

memoria. Como se ilustra en la Figura 19, se produce un carbonato de diarilo, tal como DPC, a partir de CO<sub>2</sub>, un epóxido y fenol.

Se introducen dióxido de carbono y un epóxido, tal como óxido de etileno u óxido de propileno, a la zona 203 de reacción por los conductos 201 y 202 de flujo para producir un carbonato cíclico tal como carbonato de etileno o carbonato de propileno. Se introduce una corriente 204 de carbonato cíclico a partir de la zona 203 de síntesis y etanol por la corriente 207 a un sistema 205 de reactor de destilación catalítica para realizar transesterificación con etanol en presencia de un catalizador de transesterificación. Se puede combinar la corriente 206 de etanol de reposición fresca, si es necesario, con las corrientes 220 y/o 210 de reciclado de etanol para alimentar a la zona 205 de reacción por la corriente 207. Se envía una corriente 208 de destilado de cabeza de la zona 205 de reacción a una primera zona 209 de separación, que puede ser una columna de destilación, por ejemplo, para separar el DEC del producto de etanol. La corriente 210 de etanol de destilado de cabeza de la zona 209 de separación se recicla de vuelta a la zona 205 de transesterificación. La corriente 211 de DEC (corriente líquida de cola) de la primera zona 209 de separación se alimenta a una segunda zona 217 de reacción de transesterificación.

La corriente 212 de flujo de la cola de la zona 205 de transesterificación se envía a la segunda zona 213 de separación, que puede comprender una o más columnas de destilación, para separar el glicol producto de carbonato cíclico no convertido y compuestos intermedios de reacción. El glicol producto de la zona 213 de separación se elimina por el conducto 214. La corriente 215 líquida de hidrocarburos pesados restantes, incluyendo carbonato cíclico, se recicla de vuelta a la primera zona 205 de transesterificación.

La corriente 216 de fenol fresco se introduce a la segunda zona 217 de transesterificación, que comprende al menos un sistema de reactor de destilación catalítico, para realizar de manera simultánea la transesterificación de DEC con fenol en presencia de un catalizador para producir EPC y etanol co-producto y para separar el EPC de etanol y DEC no reaccionado. La corriente 218 de destilado de cabeza, que contiene etanol, DEC, compuestos ligeros y una pequeña cantidad de fenol, de la zona 217 de transesterificación se envía a la tercera zona 219 de separación. La separación de etanol y DEC contenidos en la corriente 218 no requiere destilación extractiva, como se mencionó anteriormente.

La corriente 220 de etanol se recicla a la primera zona 205 de transesterificación por el conducto 207. Los compuestos ligeros se descargan por el conducto 221. La corriente 222 de cola, que contiene DEC y fenol, se recicla de vuelta a la segunda zona 217 de transesterificación por el conducto 222. La corriente 223 de cola de la segunda zona 217 de transesterificación, que contiene el EPC de producto, fenol y cantidades pequeñas de DPC, se envía a la zona 224 de desproporcionamiento de EPC, que comprende al menos un sistema de reactor de destilación catalítico que funciona a vacío parcial. La corriente 225 de destilado de cabeza de la zona 224 de reacción, que contiene DEC, fenol y una pequeña cantidad de etanol, se recicla de vuelta a la parte superior de la columna de destilación catalítica de la zona 217 de transesterificación. La corriente 226 de cola de la zona 224 de reacción se envía a la cuarta zona 227 de separación, que está constituida por dos o más columnas de destilación para la separación de los materiales en la corriente 226. La corriente 228 de la zona 227 de separación, que contiene EPC no convertido y una cantidad traza de fenol se recicla de vuelta a la parte superior de la columna de destilación catalítica de la zona 224 de reacción de desproporcionamiento.

La corriente 229 de DPC de producto final de la zona 227 de separación se envía a un tanque de almacenamiento de DPC. Los hidrocarburos pesados en la corriente 226 se retiran de la zona 227 por el conducto 230 para eliminación o tratamiento adicional, si es necesario. Como una opción más, el glicol recuperado de la zona 213 de separación se puede deshidratar para formar un epóxido y agua en un reactor 232 de deshidratación, donde se puede reciclar después el epóxido para formar un carbonato cíclico, como se describió anteriormente. El resultado de reciclar glicol es un procedimiento de DPC esencialmente exento de coproducto. En algunas circunstancias, son deseables procedimientos exentos de coproducto, tal como en el caso de que no esté disponible una salida para el glicol.

Haciendo referencia ahora a la Figura 20, se ilustra un diagrama de flujo de bloques simplificado de un procedimiento integrado para la producción de carbonatos de diarilo según las realizaciones descritas en la presente memoria, donde las cifras representan partes. Se produce un carbonato de diarilo, tal como DPC, a partir de CO<sub>2</sub> y fenol según un método alternativo. El amoníaco está implicado en este método alternativo para producir el vehículo intermedio DEC, que difiere de la ruta del procedimiento ilustrada en la Figura 19.

La corriente 240 de dióxido de carbono y la corriente 260 de amoníaco, que es una corriente combinada de una corriente 241 de reposición de amoníaco y corriente 250 de reciclado de amoníaco, se introducen en la unidad 242 de síntesis de urea. El H<sub>2</sub>O coproducto de la síntesis de urea se elimina por el conducto 243 de la unidad 242 de síntesis. La corriente 244 de urea producto de la zona 242 de síntesis y la corriente 247 de alimentación de etanol, que es una corriente combinada de la corriente 253 de reciclado de etanol y una corriente 246 de reposición de etanol, se introducen en la zona 245 de reacción de alcoholisis de urea.

La reacción de alcoholisis de urea en la zona 245 es una reacción de dos etapas. En la primera etapa, la primera alcoholisis de la urea se realiza con etanol para producir carbamato de etilo (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-CONH<sub>2</sub>) y para retirar impurezas tales como carbamato de amonio con amoníaco coproducto, normalmente en ausencia de un catalizador. La urea

puede ser disuelta en etanol y se bombea la disolución de urea resultante a una columna de destilación reactiva. Al mismo tiempo, se introduce un vapor de etanol sobrecalentado en la sección de la cola de la columna para eliminar el coproducto amoníaco de la fase líquida a la fase de vapor para retirar amoníaco como parte de la corriente de destilado de cabeza. La fracción de cola recuperada de la columna comprende carbamato de etilo, una cantidad minoritaria de urea y etanol. En la segunda etapa, la segunda alcoholisis de carbamato de etilo y urea restante se realiza con etanol en presencia de un catalizador para producir DEC y amoníaco de co-producto en otra columna de destilación reactiva.

Las corrientes 248 de producto de la zona 245 de alcoholisis de la urea se envían a la zona 249 de separación, que está constituida por una o múltiples columnas de destilación. El amoníaco de la zona 249 de separación se recicla por los conductos 250 y 260 a la zona 242 de síntesis de urea. La corriente 251 de etanol recuperada se recicla de vuelta a la zona 245 de alcoholisis de urea por el conducto 251. El DEC de la zona 249 de separación se convierte en la corriente 252 de alimentación de DEC para realizar la transesterificación con fenol en la zona 217 de reacción. El etanol de coproducto de transesterificación de DEC con fenol en la zona 217 de reacción se recicla de vuelta a la zona 245 de alcoholisis de urea para producir DEC por los conductos 253 y 247.

Las etapas del procedimiento restantes para producir DPC desde este punto son idénticas a la descripción dada anteriormente para la Figura 19. Alternativamente, se puede adquirir urea de un productor de urea y restituir coproducto de amoníaco para un ingreso. Esto puede ser más económico en términos de coste de urea y más eficaz en términos de consumo de energía que operar en una unidad de síntesis de urea in situ pequeña.

Como se mencionó anteriormente, los procedimientos para la producción de DPC como se describe con respecto a las Figuras 19 y 20 se pueden realizar con alimentación de etanol esencialmente no fresca. El etanol se consume inicialmente durante la transesterificación de urea o carbonatos cíclicos para producir DEC y después se produce etanol durante la transesterificación de DEC con un compuesto de arilhidroxilo, tal como fenol, para producir un carbonato de diarilo, tal como DPC. Debido a que se consume el etanol y se produce a aproximadamente la misma relación molar, excluyendo el consumo de etanol en subproductos de reacción, los procedimientos descritos en la presente memoria se pueden realizar usando un procedimiento de bucle esencialmente cerrado con respecto a etanol. Como tal, los costes de la materia prima de etanol y preacondicionamiento (secado) se pueden reducir sustancialmente cuando se compara con un procedimiento de DEC independiente.

Las zonas de reacción para realizar las reacciones de transesterificación y desproporcionamiento anteriores pueden contener uno o múltiples catalizadores sólidos, que pueden estar contenidos en uno o más reactores. El reactor puede presentar cualquier forma física para varios modos operacionales para realizar la transesterificación en fase líquida o en presencia de una doble fase de líquido y vapor. Se puede usar cualquier tipo de reactores para realizar las reacciones descritas en la presente memoria. Los ejemplos de reactores adecuados para llevar a cabo las reacciones que implican carbonato orgánico o reacciones de carbamatos orgánicos pueden incluir reactores de columna de destilación, reactores de columna de destilación de paredes divididas, reactores de lecho fijo tubulares tradicionales, reactores de columna de burbujas, reactores de suspensión equipados con o sin una columna de destilación, reactores de flujo pulsado, columnas de destilación catalítica en las que los catalizadores sólidos en suspensión fluyen hacia abajo de la columna, o cualquier combinación de estos reactores.

El catalizador útil para las reacciones de transesterificación y desproporcionamiento para producir DEC, EPC y DPC en estos procedimientos integrados puede ser como se describió anteriormente, incluyendo uno o más de catalizador homogéneo, catalizador heterogéneo y catalizador sólido según las realizaciones descritas en la presente memoria y detalladas anteriormente. El catalizador heterogéneo puede presentar cualquier forma física, tal como, por ejemplo, un polvo para operación en reactor tanque agitado o un reactor de columna de destilación catalítica de suspensión o un material conformado tal como esferas, gránulos, píldoras, mezclas extruídas, paño tejido, malla, etc.

## Ejemplos

Todas las reacciones experimentales se realizaron en un sistema de reacción de destilación catalítica que contenía una columna de destilación montada de manera vertical de una sola fase con dimensiones de 1,3 cm (1/2 pulg.) de diámetro y 6,5 cm (25 pulg.) de longitud, un lecho catalítico fijo y que opera como un reactor de punto de ebullición de flujo ascendente, donde coexisten las fases vapor y líquido. El reactor presentaba zonas de calentamiento superior y de cola controladas por separado. El volumen de catalizadores sólidos fue 25 ml.

Los ejemplos experimentales siguientes ilustran realizaciones para producir carbonato de difenilo (DPC) de carbonato de dietilo (DEC) y fenol o de dióxido de carbono y fenol, sin la necesidad de una destilación extractiva con disolvente de un azeótropo, según la presente descripción.

### Ejemplo 13

Este ejemplo ilustra una realización para producir carbonato de dietilo (DEC) según la presente descripción como se muestra en la Figura 19. La transesterificación de carbonato de propileno (un carbonato cíclico) con etanol en presencia de un catalizador sólido para producir DEC se realizó en diversas condiciones enumeradas en la Tabla 8 a continuación.



Tabla 8.

Tiempo en Funcionamiento (h)	Etanol-a-carbonato de propileno en alimentación (relación molar)	Velocidad de Alimentación (ml/min)	Mg en alimentación, (ppm en peso)	Notas
0-79	6,96	0,5	111	1 <sup>a</sup> Transesterificación
79-175	10,12	0,5	111	1 <sup>a</sup> Transesterificación
175-341	6,95	0,5	56	1 <sup>a</sup> Transesterificación
341-413	6,89	0,5	34,8	1 <sup>a</sup> Transesterificación
413-485	7,17	0,5	42,8	1 <sup>a</sup> Transesterificación
485-570	3,41	0,5	41,5	1 <sup>a</sup> Transesterificación
570-666	4,14	0,5	34,5	1 <sup>a</sup> Transesterificación
666-738	5,39	0,5	34,5	1 <sup>a</sup> Transesterificación
738-834	6,59	0,5	37,5	2 <sup>a</sup> Transesterificación

- 5 El catalizador de transesterificación sólido de partida fue MgO soportado sobre gel de sílice. Se preparó una disolución de nitrato de magnesio por disolución de 10,1 g de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  en 22,7 g de agua desionizada. Se depositó nitrato de magnesio sobre 30 ml (11,8 g) de soporte de gel de sílice por impregnación incipiente. El soporte de gel de sílice (esferas de ~3 mm de diámetro) tenían una superficie específica BET de 314 m<sup>2</sup>/g, 1,06 cm<sup>3</sup>/g de volumen de poro y 13,46 nm de diámetro de poro promedio. Se secó el producto de impregnación a 100°C en horno de vacío durante una hora, seguido por calcinaciones a 510°C durante 2 horas, para preparar MgO soportado sobre gel de sílice. Se cargaron 25 ml (10,77 g) de catalizador de MgO soportado sobre gel de sílice en el reactor.
- 10 También se añadió terc-butóxido de magnesio a las disoluciones de alimentación de la reacción en varias cantidades traza para obtener actividad catalítica estable, como se muestra en la Tabla 8 anterior. En general, se puede usar la adición de una cantidad traza de un organocompuesto alcalino-térreo soluble, tal como un alcóxido, un glicolóxido o una mezcla de los mismos, para obtener un tiempo del ciclo del catalizador y estabilidad prolongados, como se describió anteriormente para las realizaciones descritas en la presente memoria.
- 15 Los productos de reacción de transesterificación incluían 1-etoxi-2-propanol y dipropilenglicol como subproducto. No se detectó dietil éter en ninguna muestra de producto. Los resultados para el Experimento 13 se ilustran también en la Figura 21. Las selectividades promedio para formar DEC y propilenglicol en la primera transesterificación fueron 95,3 por ciento en moles y 94,8 por ciento en moles, respectivamente. Las selectividades disminuyeron lentamente con la conversión de carbonato de propileno y aumentaron con un aumento en la relación molar de etanol a carbonato de propileno. Por ejemplo, las selectividades promedio de DEC y propilenglicol para la segunda transesterificación fueron 94,0 por ciento en moles y 92,8 por ciento en moles, respectivamente.
- 20

## Ejemplo 14

- 25 Este ejemplo ilustra una realización para producir carbonato de dietilo (DEC) según la presente descripción como se muestra en la Figura 20. La alcoholisis de carbamato de etilo con etanol para producir DEC y co-producto de amoníaco en presencia de un catalizador sólido se realizó en diversas condiciones enumeradas en la Tabla 9 a continuación:

Tabla 9.

Tiempo en Funcionamiento (h)	Temperatura, (°C (°F))	Presión, kPa [bar (psig)]	Velocidad de Alimentación (ml/min)	Caudal de N2 (cc/min)	Dimetóxido de dibutilestaño (ppm en peso de Sn)
0-72	174 (345)	620 [6,2 (75)]	0,5	1,5	650
72-96	174 (345)	620 [6,2 (75)]	0,5	1,5	1.300
96-156	174 (345)	620 [6,2 (75)]	0,5	1,8	1.300
156-254	174 (345)	620 [6,2 (75)]	0,5	1,5	1.950
254-298	174 (345)	540 [5,4 (63)]	0,5	0	1.950
298-406	174 (345)	540 [5,4 (63)]	0,5	1,0	1.950
406-456	174 (345)	540 [5,4 (63)]	0,5	1,5	1.950

El catalizador sólido se preparó inmovilizando dimetóxido de dibutilestaño sobre un gel de sílice por técnica in situ. Para preparar el catalizador, se cargaron 25 ml (14,79 g) de soporte de gel de sílice conformado de manera esférica con un diámetro aproximado de 3 mm en el reactor. Este soporte de gel de sílice presentaba aproximadamente 6 grupos hidroxilo por nm<sup>2</sup>, una BET de 392 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poro de 0,633 cm<sup>3</sup>/g, un diámetro de poro promedio de 6,48 nm y aproximadamente una DVA de aproximadamente 0,58 g/ml.

Se preparó una disolución de dimetóxido de dibutilo mezclando 87 g de dimetóxido de dibutilestaño en 2 litros de tolueno seco. Se llenó el reactor con este flujo ascendente de disolución a temperatura y presión normales. Se calentó el reactor lentamente a una temperatura de 110°C (230°F) mientras se añadía el flujo ascendente de disolución de dimetóxido de dibutilo a una velocidad de 2 ml/min. A 110°C (230°F), se puso el reactor a una presión de 340 kPa [3,4 bar (35 psig)] y después se calentó a 135°C (275°F).

Mientras se mantenía la temperatura del reactor a 135°C (275°F) y la presión del reactor a 340 kPa [3,4 bar (35 psig)], se hizo pasar la disolución de dimetóxido de dibutilestaño por el flujo ascendente del reactor a 0,5 ml/min durante 6 horas. Después de enfriar, se drenó la disolución en exceso en el reactor y después se lavó el catalizador con tolueno seco a 4 ml/min de flujo ascendente durante 1,5 horas. Se secó el catalizador lavado a una temperatura de 104°C (220°F) y presión normal con una purga de flujo descendente de nitrógeno de 300 cc/min durante una duración de 2 horas.

La reacción de alcoholisis de carbamato de etilo con etanol para producir DEC se realizó haciendo pasar una disolución de 13,2 por ciento en peso de carbamato de etilo, 31,36 por ciento en peso de triglimer y 55,44 por ciento en peso de flujo ascendente de etanol con gas nitrógeno a través del lecho catalítico sólido como se describió anteriormente en condiciones de punto de ebullición. También se puede llevar a cabo la reacción en reactor de flujo descendente. Se mezclaron cantidades traza de dimetóxido de dibutilestaño en esta disolución durante la reacción.

Las condiciones de reacción se enumeran en la Tabla 9 anterior y los resultados de este experimento se ilustran en la Figura 22. La selectividad de DEC basada en carbamato de etilo estaba en un intervalo de 98,5 por ciento en moles a 99,9 por ciento en moles con una tendencia general a disminuir la selectividad a medida que aumentaba la conversión de carbamato de etilo.

#### Ejemplo 15

Este ejemplo ilustra una realización para producir carbonato de etilfenilo (EPC) según la presente descripción como se muestra en la Figura 19. La transesterificación de DEC con fenol para producir carbonato de etilfenilo (EPC) se realizó en presencia de catalizador de etóxido de titanio inmovilizado sobre un soporte de gel de sílice.

Se cargó el mismo soporte de gel de sílice que en el Ejemplo 14 anterior en la cantidad de 25 ml (14,47 g) en el reactor, seguido por inmovilización de etóxido de titanio. Se preparó una disolución de etóxido de titanio por disolución de 45,25 g de etóxido de titanio en 800 ml de tolueno. Se hizo circular después en flujo ascendente la disolución de etóxido de titanio por el reactor a una velocidad de 15 ml/min y a temperatura y presión normales durante una duración de 30 minutos. El etóxido de titanio se injertó después sobre el soporte de gel de sílice a 135°C (275°F) y 340 kPa [3,4 bar (35 psig)] durante 17 horas. Después de enfriar, se drenó la disolución de etóxido

de titanio en exceso del reactor y se lavó el catalizador con tolueno a una velocidad de 4 ml/min durante 1,5 horas. Se secó el catalizador lavado a 138°C (280°F) durante 4 horas en un caudal de gas nitrógeno de 300 cc/min.

5 La transesterificación de DEC con fenol se realizó para producir carbonato de etilfenilo (EPC) en condiciones del reactor de punto de ebullición de 345 °C y 186 kPa (27 psig) bombeando 0,5 ml/min de disolución al 23 por ciento en peso de DEC al reactor.

Para estabilizar la realización del catalizador durante las 860 horas completas de tiempo en funcionamiento, se introdujo titanio en la forma de  $Ti(OEt)_{4-x}(OPh)_x$  (donde  $x = 2$ ) en la corriente de alimentación a una concentración de aproximadamente 55 ppm en peso. La selectividad combinada de la reacción de transesterificación hacia EPC y DPC fue aproximadamente 99 por ciento en moles. El resultado de este experimento se ilustra en la Figura 23.

10 Ejemplo 16

Este ejemplo ilustra una realización para producir carbonato de difenilo (DPC) según la presente descripción como se muestra en la Figura 19. El desproporcionamiento de EPC para producir DPC y DEC se realizó en presencia de catalizador de titanio soluble.

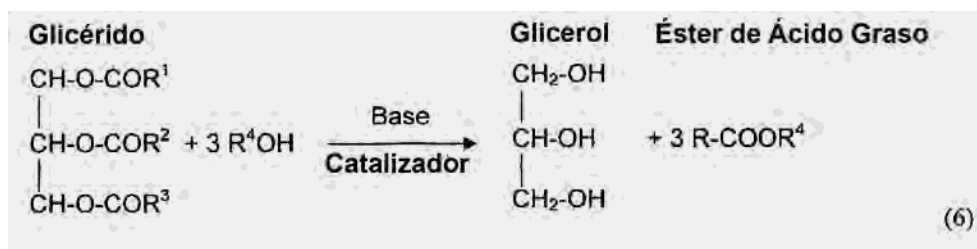
15 Las alimentaciones para la reacción de desproporcionamiento se prepararon por destilación de etanol, DEC y una parte de fenol de un producto de transesterificación de material compuesto en una atmósfera de nitrógeno, que se produjo por los experimentos similares al descrito en el Ejemplo 15 anterior. El catalizador de titanio homogéneo en la mezcla de alimentación a la reacción de desproporcionamiento fue como se introdujo originalmente en el reactor de transesterificación, como se describió en el Ejemplo 15 anterior. No se añadió catalizador de titanio soluble adicional a las mezclas de alimentación. Se añadió tolueno a dos mezclas de alimentación para crear una fase de vapor para el reactor de punto de ebullición.

20 La composición de la primera alimentación fue 16,26 por ciento en peso de tolueno, 1,61 por ciento en peso de DEC, 49,33 por ciento en peso de fenol, 30,91 por ciento en peso de EPC, 0,78 por ciento en peso de DPC y justificando el neto del equilibrio de la composición los subproductos de la reacción de transalquilación tal como MPC. La composición de la segunda alimentación fue 16,15 por ciento en peso de tolueno, 1,61 por ciento en peso de DEC, 49,28 por ciento en peso de fenol, 31,08 por ciento en peso de EPC, 0,80 por ciento en peso de DPC y justificando el neto del equilibrio de la composición los subproductos de la reacción de transalquilación tal como MPC. La concentración de catalizador homogéneo en la primera y la segunda alimentación fue 180 ppm en peso y 200 ppm en peso de titanio, respectivamente.

25 La reacción de desproporcionamiento se realizó en el reactor con 25 ml de espacio de catalizador vacío (en ausencia de catalizador sólido) a 179°C (355°F) y 290 kPa [2,9 bar (27 psig)]. Las tasas de alimentación fueron flujo ascendente de 0,5 ml/min durante las primeras 72 horas en funcionamiento y después 0,60 ml/min de flujo ascendente después. Los resultados de las reacciones de desproporcionamiento se ilustran en la Figura 24. Xantona fue el único nuevo subproducto producido durante el desproporcionamiento en una cantidad de aproximadamente 35 ppm en peso. No se detectó difenil éter en ningún análisis de muestra del producto. La selectividad de todos los subproductos fue de 3,0 por ciento en moles a 3,3 por ciento en moles.

30 Producción de biodiesel según las realizaciones descritas en la presente memoria.

35 Se ha producido biodiesel realizando transesterificación de aceites vegetales y grasas animales con metanol en presencia de catalizadores homogéneos y catalizador sólido. Las materias primas para la producción de biodiesel son aceites vegetales y grasas animales, que son ésteres de ácidos grasos superiores. El término grasa (aceite vegetal o animal, si es líquido) está limitado normalmente a ésteres (glicéridos) de ácidos grasos con glicerol y el término cera a ésteres de otros alcoholes. La química básica implicada en la producción de biodiesel es la reacción de intercambio catalítico de ésteres naturales (principalmente glicéridos) con un alcohol primario (típicamente metanol o etanol). Se puede usar una disolución alcohólica de una base (normalmente NaOH, KOH, metóxido de potasio o metóxido de sodio) como catalizador. Por lo tanto, el biodiesel es una mezcla de ésteres metílicos o etílicos de varios ácidos grasos saturados e insaturados. El coproducto es glicerol, que asciende a de 16 a 25% en peso. El biodiesel también puede contener algunos ácidos grasos (productos de la hidrólisis de ésteres) en cantidades minoritarias dependiendo de la cantidad de agua en la alimentación o el catalizador usado.



donde  $R^4OH = \text{metanol o etanol}$ ;  $R = R^1, R^2 \text{ o } R^3$ .

Los grupos alquilo  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  del glicérido producto natural son, en general, diferentes en la longitud de cadena y grado de insaturación. Los grupos alquilo son normalmente de cadena lineal y presentan un número par de átomos de carbono de 4 a 26. La excepción es el ácido isovalérico ramificado  $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ , que se encuentra en cantidades relativamente grandes en delfines. Algunos ácidos grasos insaturados presentan dos o tres dobles enlaces en las cadenas alquílicas. Los ácidos grasos insaturados presentan puntos de fusión menores que sus homólogos saturados. La longitud de la cadena de los ácidos grasos insaturados está generalmente en el intervalo de  $C_{10}$ - $C_{24}$ . El aceite de colza presenta un grado mayor de insaturación en la longitud de la cadena  $C_{16}$ - $C_{20}$  que el aceite de maíz.

En general, los catalizadores básicos son más eficaces para la transesterificación de ésteres carboxílicos con un alcohol que los catalizadores ácidos. Los catalizadores heterogéneos descritos en la técnica anterior (véase Antecedentes) son también catalizadores básicos. Desafortunadamente, los componentes catalíticos activos se lixivian del catalizador sólido en las condiciones de reacción, dando como resultado desactivación catalítica. Los catalizadores de aluminato de cinc no son un catalizador muy activo y requieren temperaturas de reacción mayores y tasas de alimentación menores que catalizadores más básicos tales como  $MgO$  u  $CaO$ . Pero los últimos se lixivian del catalizador sólido incluso más rápido que los aluminatos de cinc.

La transesterificación de aceites vegetales o grasas animales se puede realizar con metanol o etanol en presencia de un catalizador sólido en un reactor de punto de ebullición, reactor de flujo pulsado o columna de destilación catalítica con una cantidad traza de componente catalítico soluble en la mezcla de alimentación en una reacción de una etapa o de dos etapas. Los catalizadores de partida pueden incluir óxidos de metal, tales como óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de cinc, óxido de sodio, óxido de potasio, óxido de lantano, etc., soportados sobre un soporte, tal como sílice, alúmina, carbono y/o material carbonoso. El carbono y los soportes carbonosos presentarán preferiblemente grupos funcionales superficiales, tales como hidroxilo o carbonilo o ambos para inmovilizar los compuestos organometálicos en la superficie del soporte.

Para preparar óxidos de metal soportados, hidróxidos u oxihidróxidos, pueden no ser necesarios los grupos funcionales superficiales. Los soportes carbonosos se pueden preparar por deshidratación térmica controlada de carbohidratos, tales como madera, cáscaras de coco, almidón, celulosa, una mezcla de almidón y celulosa, azúcar, metilcelulosa, etc., a temperaturas elevadas. Los soportes carbonosos pueden ser no soportados o soportados. Para preparar material carbonoso soportado, se depositan carbohidratos sobre un soporte poroso adecuado seguido por deshidratación térmica controlada a una temperatura elevada de  $300^\circ C$  a  $1.000^\circ C$  en una atmósfera inerte o una atmósfera constituida por un gas inerte, una cantidad pequeña de oxígeno o vapor o ambos. El soporte para materiales carbonosos puede ser cualquier material inorgánico tal como alúmina, titanía, sílice, circonia, arcillas, sílice-alúmina, etc.

En el procedimiento de dos etapas, la conversión de triglicérido por el primer reactor puede ser mayor que aproximadamente 90%. Se pueden convertir el triglicérido, diglicérido y monoglicérido no convertido, restantes, en la corriente de producto de reacción del primer reactor de transesterificación hasta terminación en el segundo reactor de transesterificación. Puesto que la transesterificación es una reacción de dos fases, realizar transesterificación en un reactor de punto de ebullición o de flujo pulsado ayudará a transportar grandes moléculas de triglicéridos, ésteres metílicos y glicerol pegajoso por los poros del catalizador adelante y atrás entre el medio líquido volumétrico y el interior de las bolitas catalíticas, donde tiene lugar la mayoría de las reacciones catalíticas, dando como resultado alta productividad. Puesto que los catalizadores descritos en la presente memoria presentan alta actividad, la transesterificación se puede realizar a una temperatura y presión menores, lo que significa menor coste de construcción y coste de utilidad.

La adición de componente catalítico soluble a la corriente de alimentación a los reactores es de aproximadamente 0,5 ppm a aproximadamente 500 ppm en peso en algunas realizaciones; de aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 250 ppm en peso en otras realizaciones y de 10 ppm a 50 ppm en peso en otras realizaciones. Los ejemplos de compuestos catalíticos solubles incluyen: 2-metoxietóxido de cinc, 2-metoxietóxido de calcio, 2-metoxipropóxido de cinc, etóxido de cinc, alcóxialquilcarbonato de cinc, 2-metoxipróxido de calcio, etóxido de calcio, metóxido de calcio, alcóxialquilcarbonato de calcio, 2-metoxietóxido de magnesio, 2-metoxipróxido de magnesio, etóxido de magnesio, metóxido de magnesio, butóxido de magnesio, alcóxialquilcarbonato de magnesio, alcóxido de lantano, alcóxialquilcarbonato de lantano, sales de cinc de ácidos carboxílicos, sales de magnesio de ácidos carboxílicos, sales de calcio de ácidos carboxílicos y glicéridos de  $Mg$ ,  $Ca$  y  $Zn$ , entre otros. También se puede usar una mezcla de éstos. Se pueden obtener compuestos solubles de  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Zn$  y  $La$  haciendo reaccionar óxido o hidróxido de estos metales con un carbonato orgánico o una mezcla de carbonato orgánico y un alcohol o ácidos carboxílicos o una mezcla de ácido carboxílico orgánico y un alcohol tal como metanol, 2-metoxietanol, etc. a temperatura de  $93^\circ C$  a  $260^\circ C$  ( $200^\circ F$  a  $500^\circ F$ ), preferiblemente de  $121^\circ C$  a  $232^\circ C$  ( $250^\circ F$  a  $450^\circ F$ ) en fase líquida o en presencia de líquido y vapor. Opcionalmente, se puede elegir recuperar los componentes de metal para reciclar. Tales disoluciones preparadas son útiles para añadir una cantidad traza de estos metales a la corriente de alimentación a un reactor para obtener un tiempo de ciclo del catalizador prolongado. La cantidad total de metal o componentes de metal activos sobre un catalizador de alcóxido de metal, hidróxido de metal u óxido de metal, sólido, es de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 20% en peso en algunas realizaciones y de aproximadamente 0,07% en peso a aproximadamente 12% en peso en otras realizaciones.

Opcionalmente, todo o una parte de los di- o mono-glicéridos se puede convertir en carbonatos orgánicos o carbamatos orgánicos o ambos por reacción con DMC, 2-etil-1-hexilcarbonato de metilo, carbamato de metilo, carbamato de 2-etil-1-hexilo, urea o una mezcla de éstos además de transesterificación con metanol en el segundo reactor u opcionalmente en un tercer reactor. Los carbonatos y carbamatos orgánicos resultantes pueden servir como un agente aditivo de biodiesel para reducir los materiales en forma de partículas, emisiones de NO<sub>x</sub> o mejora del cetano diésel.

Como los aceites vegetales naturales pueden contener diversas cantidades minoritarias de ácidos grasos libres, se requiere que se eliminen los ácidos grasos libres por pretratamiento previamente a realizar transesterificación con un alcohol en presencia de un catalizador básico sólido. Un ejemplo de tales métodos de pretratamiento es la esterificación de ácidos grasos libres con metanol en presencia de un catalizador ácido. Uno de dicho catalizador ácido es ácido sulfónico inmovilizado sobre un soporte carbonoso. El soporte puede incluir los preparados por deshidratación térmica controlada de cáscara de coco o carbohidratos soportados o depositados sobre un soporte poroso. Realizar esterificación de ácidos grasos libres con un alcohol en presencia de un catalizador ácido sólido en un reactor de destilación catalítico presenta ventajas, que son eliminación continua de agua de la zona de reacción como una corriente de destilado de cabeza, conduciendo la esterificación a la terminación y eliminación de una etapa de secado separada del producto de esterificación previamente a realizar transesterificación de triglicérido con un alcohol. Otra ventaja importante son tiempos de esterificación disminuidos.

Todas las reacciones de transesterificación en los siguientes ejemplos se realizaron en reactores de flujo descendente. La dimensión del reactor de lecho fijo fue 1,3 cm (1/2 pulgada) de diámetro por 53,3 cm (21 pulgadas) de largo. El reactor presentaba zonas de calentamiento superior y de cola controladas por separado. La corriente de metanol libre y la corriente de aceite vegetal (6% en peso de metanol en aceite vegetal) se bombeó por separado a la sección superior del reactor, donde las dos corrientes fluyen hacia abajo en la zona de reacción catalítica. Se mezclaron cantidades traza de componente catalítico soluble en una corriente de metanol o corriente de producto parcialmente convertido ya contenida. El volumen de los catalizadores sólidos fue 15 ml.

#### Experimento 17

El objetivo de este experimento fue demostrar la transesterificación de aceite de colza con metanol en presencia de un catalizador sólido en un reactor de ebullición de flujo descendente o reactor de destilación catalítica. El catalizador sólido es MgO soportado sobre un gel de sílice.

Se preparó una disolución de nitrato de magnesio por disolución de 10,96 g de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en 24 g de agua desionizada. Se impregnaron 30 ml (11,91 g) de un soporte de esfera de gel de sílice (1,7-4 mm de diámetro; aproximadamente 6 grupos hidroxilo por nm<sup>2</sup>, 314 m<sup>2</sup>/g de BET, 1,055 cm<sup>3</sup>/g de volumen de poro y 13,46 nm de diámetro de poro promedio) con la disolución de nitrato de magnesio anterior por una técnica de humedad incipiente. Se preparó el soporte de esfera de gel de sílice por una técnica de goteo de aceite. Después de secar el producto de impregnación a 100°C durante 1 hora, se calcinó después a 510° C durante 2 h.

Se cargaron 15 ml (6,30 g) del catalizador de MgO/SiO<sub>2</sub> en el reactor. Se preparó alimentación de aceite de colza (adquirido en una tienda de comestibles local) mezclando metanol (5,39% en peso) con el aceite de colza (94,61% en peso). El contenido en ácido libre de ácido graso libre de esta alimentación fue 0,48 mg de KOH/g. La transesterificación de aceite de colza con metanol se realizó a 165°C (330°F) y 1,9 MPa [19,4 bar (267 psig)] por alimentación de la alimentación de aceite de colza y metanol a 0,2 ml/min cada uno. Se disolvió etóxido de magnesio en la alimentación de metanol para tener 28 ppm de Mg en peso en la zona de reacción catalítica.

Las corrientes de efluente estaban constituidas por dos capas claras. Las capas superiores contienen los ésteres metílicos producto y cantidades pequeñas de triglicéridos no convertidos. El contenido promedio de triglicéridos no convertidos en los productos de reacción, excluyendo metanol de las capas superiores, fue aproximadamente 1,2% en peso. La capa de fondo contiene la mayoría de los triglicéridos no convertidos. El resultado se ilustra en la Figura 17, que indica una realización de catalizador estable.

#### Experimento 18

El objetivo de este experimento fue demostrar la conversión de materiales no convertidos o parcialmente convertidos restantes en la corriente de efluente (dos capas en reposo) del primer reactor, en un segundo reactor de punto de ebullición de flujo descendente o reactor de destilación catalítica u opcionalmente reciclar al frente de un reactor de transesterificación único.

Se preparó una disolución de nitrato de magnesio por disolución de 9,04 g de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en 19,1 g de agua desionizada. Se impregnaron 22 ml (9,14 g) de un soporte de esfera de gel de sílice (malla 9-14, 309 m<sup>2</sup>/g de BET y 1,03 cm<sup>3</sup>/g de volumen de poro) con disolución de nitrato de magnesio anterior por técnica de humedad incipiente. Después de secar el producto de impregnación a 150°C durante 1 hora, se calcinó a 510°C durante 2 h. El catalizador buscado contenía 4,5% de Mg en peso.

Se cargaron 15 ml (7,2 g) del catalizador de MgO/SiO<sub>2</sub> en el mismo reactor usado en el Experimento 13. Las dos capas de un producto de material compuesto de la primera reacción de transesterificación de aceite de colza con

metanol se separaron del producto de material compuesto usando un embudo de separación que se tiene que usar como alimentaciones para la segunda reacción de transesterificación. La composición de la alimentación de producto de material compuesto de la cola fue 25,4% en peso de triglicéridos, 8,5% en peso de diglicéridos, 3,1% en peso de monoglicéridos, 0,1% en peso de glicerina, 47,1% en peso de ésteres metílicos y 15,8% en peso de metanol. La alimentación contenía aproximadamente 8,5 ppm de especies de Mg solubles en peso y presentaba un índice de 0,32 mg de KOH/g de ácido graso libre. La transesterificación se realizó a 160°C (320°F) y 1,9 MPa [19,5 bar (268 psig)] bombeando 0,12 ml/min de alimentación y 0,10 ml/min de metanol al reactor de punto de ebullición de flujo descendente. No se añadió alcóxido de Mg adicional a cualquiera de las dos corrientes de alimentación. La corriente de efluente del reactor fue una disolución amarilla pálida clara (capa única).

La composición de la alimentación de producto de material compuesto de la parte superior fue 1,12% en peso de triglicéridos, 0,57% en peso de diglicéridos, 3,78% en peso de monoglicéridos, 7,47% en peso de ésteres metílicos, 0,03% en peso de glicerina y 87,03% en peso de metanol. El contenido de ácido graso libre de esta alimentación fue 0,51 mg de KOH/g. La transesterificación se realizó sobre el mismo catalizador a la misma temperatura y presión a un caudal de alimentación de 0,2 ml/min. No se bombeó metanol adicional al reactor. Estos dos productos de transesterificación final de las alimentaciones de producto de material compuesto de la cola y la parte superior de material compuesto se combinaron para separar por destilación el metanol en exceso y recuperar biodiesel bruto. El biodiesel bruto recuperado contenía 0,36% en peso de triglicéridos no convertidos y contenido en ácido graso libre de 0,74 mg de KOH/g.

El resultado experimental anterior demuestra con éxito que el biodiesel puede ser producido realizando transesterificación de aceite vegetal con un alcohol tal como metanol en presencia de un catalizador sólido.

#### Sistemas catalíticos

Como se describe para varias realizaciones en la presente memoria descriptiva, las zonas de reacción o lechos catalíticos en los reactores pueden incluir uno o más catalizadores de alcoholisis según realizaciones descritas en la presente memoria, incluyendo zonas de reacción o lechos catalíticos que tienen dos o más catalizadores heterogéneos, catalizadores sólidos o combinaciones de los mismos. Por tanto, un catalizador puede incluir dos o más óxidos de metal, es decir, un catalizador de óxido de metal mixto con dos o más diferentes óxidos de metal depositados o inmovilizados sobre un soporte, que también puede ser un óxido de metal o un óxido de metal mixto que es poroso.

Catalizadores sólidos o heterogéneos como se usa en la presente memoria se refiere no sólo a los componentes de metal activos de un catalizador, sino también a las propiedades del soporte, que por sí mismas pueden distinguir un catalizador. Por ejemplo, dos soportes catalíticos diferentes, que presentan diferentes propiedades físicas tales como cristalinidad, porosimetría, densidad, tamaño, etc., pero presentan la misma composición química, se definen en la presente memoria como dos soportes diferentes.

De manera similar, los catalizadores sólidos o heterogéneos pueden variar basándose en la concentración del componente activo sobre un soporte, tal como 1 % en peso de óxido de metal frente a 3% en peso de óxido de metal sobre un soporte. Mientras cada uno puede presentar un óxido de metal similar y una composición de soporte y estructura similares, la carga de metal puede dar como resultado un comportamiento catalítico sustancialmente diferente.

Así, los "dos o más" catalizadores usados en las realizaciones descritas en la presente memoria pueden incluir catalizadores con componentes catalíticos activos múltiples, diferentes estructuras /composiciones del soporte, diferentes cargas de componentes activos o cualquier combinación o permutación de elementos metálicos, cargas metálicas y soportes.

Las zonas de reacción que tienen dos o más catalizadores según realizaciones descritas en la presente memoria pueden explotar ventajosamente las diferentes características de los catalizadores. Por ejemplo, se puede adaptar una zona de reacción de destilación catalítica para que contenga múltiples catalizadores, proporcionando la conversión deseada con polimerización o ensuciamiento mínimo. Por ejemplo, los catalizadores que tienen una menor actividad y/o alta selectividad se pueden usar en porciones del lecho donde la concentración de precursores poliméricos puede ser la más alta. Alternativamente, los catalizadores que tienen un diámetro de poro promedio grande u otras propiedades que permiten ventajosamente el tráfico de líquido en el reactor de columna de destilación para lavar las impurezas del catalizador se pueden usar hacia el fondo de una zona de reacción donde la concentración de precursores poliméricos puede ser la más alta. Los catalizadores que tienen una alta actividad o alta superficie específica pueden ser colocados selectivamente en porciones del lecho donde la concentración de precursor polimérico es baja. De esta manera, el lecho catalítico se puede adaptar para proporcionar la conversión deseada (actividad y selectividad) y poco o ningún ensuciamiento de los catalizadores dentro del lecho, extendiendo el tiempo de ciclo del catalizador y mejorando la realización del reactor.

#### Agua

Como se mencionó anteriormente, el contenido de humedad de la corriente de alimentación se puede controlar para que sea menor que aproximadamente 700 ppm en algunas realizaciones y menor que aproximadamente 600 ppm

en otras realizaciones. Se ha encontrado inesperadamente que el uso de cantidades traza de agua en la corriente de alimentación o en la zona de reacción puede mejorar el tiempo del ciclo del catalizador y/o reducir la acumulación de materiales poliméricos pesados sobre el catalizador sólido, lo que puede dar como resultado velocidades de desactivación más lentas.

- 5 Sin estar ligados a una sola teoría, se observa que el mecanismo de la realización catalítica mejorada usando catalizadores heterogéneos y homogéneos en presencia de agua no se entiende completamente. Se observa sin embargo, que (a) la deposición de polímeros sobre el catalizador desactiva el catalizador y (b) la lixiviación de metales activos del catalizador sólido en condiciones de reacción produce desactivación catalítica permanente. Se teoriza que el uso de cantidades traza de agua puede (a) dar como resultado despolimerización de polímeros que se  
10 pueden formar durante las reacciones de transesterificación y/o desproporcionamiento en realizaciones descritas en la presente memoria y/o (b) participar en la reacción para anclar, depositar o fijar uno o más de los catalizadores lixivados o catalizadores homogéneos añadidos al soporte en las condiciones de reacción. Una cantidad traza de agua en una cantidad menor que aproximadamente 600 ppm en peso en la alimentación o añadida por inyección directamente o indirectamente de agua a la zona de reacción puede dar como resultado el efecto de  
15 despolimerización, reactivación catalítica in situ o una combinación de los mismos.

Se debe evitar demasiada agua en la corriente de alimentación o zona de reacción, sin embargo, ya que esto puede producir la precipitación de catalizador soluble o formación de gel sobre catalizador sólido o ambos, que puede producir problemas no deseables asociados al funcionamiento del reactor y la realización catalítica óptima. La traza de cantidad de agua en la corriente de alimentación o una zona de reacción en realizaciones descritas en la  
20 presente memoria puede estar en un intervalo de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 600 ppm; de aproximadamente 2 ppm a 500 ppm en otras realizaciones; de aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 400 ppm en otras realizaciones y de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 250 ppm en otras realizaciones más, donde cada una es en peso.

Haciendo referencia ahora a las Figuras 19 y 20, el agua puede ser producida como un subproducto de reacción en cada esquema de flujo para la producción de carbonatos de diarilo según realizaciones descritas en la presente memoria. Con respecto al procedimiento de la Figura 19, se puede producir agua durante la deshidratación de glicol para formar un epóxido. Con respecto al procedimiento de la Figura 20, se puede producir agua durante la síntesis de urea a partir de amoníaco y dióxido de carbono. El agua recuperada de cualquiera de estas etapas de reacción se puede usar como agua añadida a una o más zonas de reacción de transesterificación y/o desproporcionamiento para mantener el agua dentro de las respectivas zonas de reacción en los intervalos descritos anteriormente.  
25  
30

Dispositivos internos usados en los reactores.

Como se describió anteriormente, los reactores usados en las realizaciones descritas en la presente memoria pueden presentar cualquier forma física para varios modos operacionales para realizar la transesterificación en fase líquida o en presencia de una doble fase de líquido y vapor. Se puede usar cualquier tipo de reactores para realizar las reacciones descritas en la presente memoria. Los ejemplos de reactores adecuados para llevar a cabo las reacciones que implican reacciones de carbonato orgánico o carbamatos orgánicos pueden incluir reactores de columna de destilación, reactores de columna de destilación de paredes divididas, reactores de lecho fijo tubulares tradicionales, reactores de columna de burbujas, reactores de suspensión equipados con o sin una columna de destilación, reactores de flujo pulsado, columnas de destilación catalítica en las que los catalizadores sólidos de suspensión fluyen hacia abajo de la columna o cualquier combinación de estos reactores.  
35  
40

Los reactores usados en realizaciones descritas en la presente memoria pueden incluir adicionalmente cualquier dispositivo físico interno o una combinación de dos o más dispositivos internos para separación vapor-líquido y dirigir el tráfico vapor-líquido dentro del reactor. Los diversos dispositivos internos pueden tener cualquier forma o ser cualquier dispositivo físico y pueden presentar múltiples fines siempre que dicho dispositivo o dispositivos fomenten tanto la separación eficaz vapor-líquido como el tráfico vapor-líquido.  
45

En el tratamiento de una reacción de equilibrio endotérmica, es necesario conseguir simultáneamente ambas tareas de separación eficaz vapor-líquido y tráfico vapor-líquido para alta conversión y aún es complicado por el efecto de enfriamiento del medio de reacción debido a dos efectos combinados de calor de vaporización y calor de reacción. Para conseguir una alta conversión, uno de los productos de reacción tiene que ser retirado del medio de reacción líquido a fase vapor y después el vapor tiene que ser eliminado rápidamente de la zona de reacción, lo que requiere calor de vaporización y tráfico de vapor eficaz. Un ejemplo de tal caso es la transesterificación de un carbonato de dialquilo tal como DEC con fenol. El resultado es enfriar el medio de reacción líquido, que a su vez da como resultado menor conversión. El calor de vaporización y la endotermicidad de la reacción son incompatibles, dando como resultado menor conversión. En el reactor de flujo pistón tubular tradicional, se puede usar un sistema de calentamiento interno o usar múltiples reactores pequeños con calentamiento intermitente entre reactores.  
50  
55

Se puede usar un dispositivo o dispositivos auxiliares internos en la zona de reacción, que separa con eficacia gas y líquido, y también suministra calor para la reacción endotérmica. Dicho dispositivo puede ser bandeja de redistribución de líquido con un dispositivo o dispositivos para columna de destilación catalítica, que suministra calor de manera interna al medio de la zona de reacción. Dicho dispositivo o dispositivos deberían fomentar separación

más eficaz de vapor de líquido así como suministrar calor para una reacción endotérmica, dando como resultado alta conversión. La transesterificación de un carbonato de dialquilo tal como DEC con fenol o un carbonato cíclico con etanol se debería beneficiar del uso de dicho dispositivo o dispositivos en la zona de reacción de la columna de destilación catalítica sin tener en cuenta el uso de catalizador sólido, catalizador homogéneo o ambos.

- 5 Para reacciones exotérmicas, puede ser posible usar un dispositivo de enfriamiento interno para evitar una reacción descontrolada o secado de la zona de reacción (tráfico de líquido bajo), que normalmente da como resultado una deficiente selectividad y/o deficiente realización del catalizador. El dispositivo interno tiene que ser beneficioso para la separación de fase vapor-líquido y fomentar el tráfico vapor-líquido.

- 10 Los dispositivos de calentamiento o enfriamiento interno se pueden colocar a cualquier altura dentro de la columna, tal como en la parte superior de una sección de rectificación de una columna, tal como un reactor de transesterificación, condensando parcialmente DEC y condensando principalmente fenol dentro de la columna.

- 15 Como se describió anteriormente, las realizaciones descritas en la presente memoria proporcionan tiempos de ciclo del catalizador prolongados para diversos catalizadores sólidos por la introducción de una cantidad traza de compuestos organometálicos solubles con la alimentación. Otras realizaciones descritas en la presente memoria pueden incluir un método para producir de manera continua carbonato orgánico o carbamato orgánico a una velocidad estable; técnicas para preparación de catalizador in situ de catalizadores sólidos inmovilizados, técnicas para mantener la actividad catalítica estable para tiempos de ciclo del catalizador y tiempos de servicio largos de manera tal que sea adecuado para reactores de lecho fijo comerciales y un método in situ para reactivar catalizadores sólidos desactivados.

- 20 Ventajosamente, las realizaciones descritas en la presente memoria pueden proporcionar catalizadores de transesterificación con una duración del ciclo prolongada, disminuyendo por lo tanto los costes operacionales asociados a frecuentes interrupciones y cambios de catalizador. Adicionalmente, debido a la cantidad traza de compuesto organometálico soluble usada, se puede reducir sustancialmente retirar el catalizador homogéneo de diversas corrientes de producto.

- 25 Mientras la descripción incluye un número limitado de realizaciones, los expertos en la materia, con el beneficio de esta descripción, apreciarán que se pueden idear otras realizaciones que no se aparten del alcance de la presente descripción. De acuerdo con eso, el alcance debería estar limitado sólo por las reivindicaciones adjuntas.



**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para producción de carbonato de diarilo, que comprende:  
hacer reaccionar un epóxido y dióxido de carbono en una primera zona de reacción para formar primer producto de reacción que comprende un carbonato cíclico;
- 5 transesterificar el carbonato cíclico con etanol en presencia de un primer catalizador de transesterificación en una segunda zona de reacción para formar un segundo producto de reacción que comprende carbonato de dietilo y glicol;  
separar el segundo producto de reacción para recuperar una primera fracción de carbonato de dietilo y una primera fracción de glicol;
- 10 transesterificar al menos una porción de la primera fracción de carbonato de dietilo con un arilhidroxicompuesto en presencia de un segundo catalizador de transesterificación en una tercera zona de reacción para formar un tercer producto de reacción que comprenda carbonato de etilarilo y etanol;  
separar el tercer producto de reacción para recuperar una fracción de carbonato de etilarilo y una primera fracción de etanol;
- 15 desproporcionar al menos una porción de la fracción de carbonato de etilarilo en presencia de un catalizador de desproporcionamiento en una cuarta zona de reacción para formar un cuarto producto de reacción que comprenda carbonato de diarilo y carbonato de dietilo;  
separar el cuarto producto de reacción para recuperar una fracción de carbonato de diarilo y una segunda fracción de carbonato de dietilo;
- 20 reciclar al menos una porción de la primera fracción de etanol a la segunda zona de reacción y  
reciclar al menos una porción de la segunda fracción de carbonato de dietilo a la tercera zona de reacción.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además:  
deshidratar al menos una porción de la primera fracción de glicol para formar un epóxido y agua;  
separar el agua del epóxido;
- 25 reciclar al menos una porción del epóxido a la primera zona de reacción.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el primer catalizador de transesterificación y los segundos catalizadores de transesterificación comprenden cada uno independientemente al menos uno de un catalizador de transesterificación sólido, un compuesto organometálico soluble y combinaciones de los mismos.
- 30 4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el primer catalizador de transesterificación comprende un catalizador de transesterificación sólido, comprendiendo además el procedimiento alimentar una cantidad traza de compuesto organometálico soluble a la segunda zona de reacción.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el compuesto organometálico soluble se alimenta a una tasa en el intervalo de 1 ppm a 200 ppm, basado en un peso total de agentes reaccionantes.
- 35 6. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el segundo catalizador de transesterificación comprende un catalizador de transesterificación sólido, comprendiendo además el procedimiento alimentar una cantidad traza de compuesto organometálico soluble a la tercera zona de reacción.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el compuesto organometálico soluble se alimenta a una tasa en el intervalo de 1 ppm a 200 ppm, basado en un peso total de agentes reaccionantes.
- 40 8. El procedimiento de la reivindicación 7, que comprende además mantener una concentración de agua en la tercera zona de reacción en un intervalo de 1 ppm a 600 ppm en peso.
9. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el catalizador de transesterificación sólido y el compuesto organometálico soluble comprenden cada uno independientemente al menos un elemento del Grupo II al Grupo VI.
10. El procedimiento de la reivindicación 1:  
45 en el que la segunda zona de reacción comprende un sistema de reactor de destilación catalítico para transesterificar de manera simultánea el carbonato cíclico con etanol y separar el segundo producto de reacción;

- en el que la tercera zona de reacción comprende un sistema de reactor de destilación catalítico para transesterificar de manera simultánea el carbonato de dietilo con el compuesto de arilhidroxilo y separar el tercer producto de reacción;
- 5 en el que la cuarta zona de reacción comprende un sistema de reactor de destilación catalítico para desproporcionar de manera simultánea el carbonato de etilarilo y separar el cuarto producto de reacción;
- en el que la primera fracción de carbonato de dietilo comprende carbonato de dietilo y etanol, comprendiendo además el procedimiento:
- separar la primera fracción de carbonato de dietilo para recuperar una tercera fracción de carbonato de dietilo y una segunda fracción de etanol y
- 10 reciclar la segunda fracción de etanol a la segunda zona de reacción;
- en el que la primera fracción de glicol comprende glicol y carbonato cíclico, comprendiendo además el procedimiento:
- separar la primera fracción de glicol para recuperar una segunda fracción de glicol y una fracción de carbonato cíclico y
- 15 reciclar la fracción de carbonato cíclico a la segunda zona de reacción;
- en el que la fracción de carbonato de diarilo comprende carbonato de diarilo, carbonato de etilarilo, compuesto de arilhidroxilo y subproductos de reacción, comprendiendo además el procedimiento:
- separar la fracción de carbonato de diarilo para recuperar una fracción de producto de carbonato de diarilo, una fracción de subproducto de reacción que comprende compuestos más pesados que el carbonato de diarilo y al menos una fracción de reciclado que comprende al menos uno de, el carbonato de etilarilo y el compuesto de arilhidroxilo y
- 20 reciclar al menos un reciclado a la cuarta zona de reacción y
- en el que la primera fracción de etanol comprende etanol y carbonato de dietilo, comprendiendo además el procedimiento:
- 25 separar la primera fracción de etanol para recuperar una tercera fracción de etanol y una cuarta fracción de carbonato de dietilo;
- reciclar la cuarta fracción de carbonato de dietilo a la tercera zona de reacción y
- alimentar al menos una porción de la tercera fracción de etanol como al menos una porción de la primera fracción de etanol reciclada a la segunda zona de reacción.
- 30 11. El procedimiento de la reivindicación 10, que comprende además:
- deshidratar al menos una porción de la segunda fracción de glicol para formar un epóxido y agua;
- separar el agua del epóxido;
- reciclar al menos una porción del epóxido a la primera zona de reacción.
- 35 12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que al menos una de la segunda, tercera y cuarta zonas de reacción comprende un sistema de reactor de destilación catalítico y en el que al menos un sistema de reactor de destilación catalítico comprende un dispositivo de intercambio de calentamiento interno que fomenta la separación vapor-líquido y que dirige el tráfico vapor-líquido dentro del sistema de reactor de destilación catalítico.
- 40 13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que al menos una de la segunda zona de reacción, la tercera zona de reacción y la cuarta zona de reacción comprende dos o más catalizadores de transesterificación dispuestos para fomentar la longevidad del catalizador y limitar el ensuciamiento del catalizador.
14. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que los dos o más catalizadores de transesterificación comprenden al menos uno de diferentes componentes de metal activo, diferentes composiciones de soporte y diferentes propiedades del soporte.
- 45 15. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el procedimiento funciona esencialmente en bucle cerrado con respecto a etanol.
16. Un procedimiento para producir carbonato de diarilo, que comprende:

- hacer reaccionar amoníaco y dióxido de carbono en una primera zona de reacción para formar primer producto de reacción que comprende una urea;
- transesterificar la urea con etanol en presencia de un primer catalizador de transesterificación en una segunda zona de reacción para formar un segundo producto de reacción que comprende carbonato de dietilo y amoníaco;
- 5 separar el segundo producto de reacción para recuperar una primera fracción de carbonato de dietilo y una primera fracción de amoníaco;
- transesterificar al menos una porción de la primera fracción de carbonato de dietilo con un arilhidroxicompuesto en presencia de un segundo catalizador de transesterificación en una tercera zona de reacción para formar un tercer producto de reacción que comprende carbonato de etilarilo y etanol;
- 10 separar el tercer producto de reacción para recuperar una fracción de carbonato de etilarilo y una fracción de etanol;
- desproporcionar al menos una porción de la fracción de carbonato de etilarilo en presencia de un catalizador de desproporcionamiento en una cuarta zona de reacción para formar un cuarto producto de reacción que comprende carbonato de diarilo y carbonato de dietilo;
- 15 separar el cuarto producto de reacción para recuperar una fracción de carbonato de diarilo y una segunda fracción de carbonato de dietilo;
- reciclar al menos una porción de la fracción de etanol a la segunda zona de reacción y
- reciclar al menos una porción de la segunda fracción de carbonato de dietilo a la tercera zona de reacción.
17. El procedimiento de la reivindicación 16, que comprende además reciclar al menos una porción de la fracción de amoníaco a la primera zona de reacción.
- 20 18. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que el primer catalizador de transesterificación y los segundos catalizadores de transesterificación comprenden cada uno independientemente al menos uno de un catalizador de transesterificación sólido, un compuesto organometálico soluble y combinaciones de los mismos.
- 25 19. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que el primer catalizador de transesterificación comprende un catalizador de transesterificación sólido, comprendiendo además el procedimiento alimentar una cantidad traza de compuesto organometálico soluble a la segunda zona de reacción.
20. El procedimiento de la reivindicación 19, en el que el compuesto organometálico soluble se alimenta a una tasa en el intervalo de 1 ppm a 200 ppm, basado en un peso total de agentes reaccionantes.
21. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que el segundo catalizador de transesterificación comprende un catalizador de transesterificación sólido, comprendiendo además el procedimiento alimentar una cantidad traza de compuesto organometálico soluble a la tercera zona de reacción.
- 30 22. El procedimiento de la reivindicación 21, en el que el compuesto organometálico soluble se alimenta a una tasa en el intervalo de 1 ppm a 200 ppm, basado en un peso total de agentes reaccionantes.
23. El procedimiento de la reivindicación 22, que comprende además mantener una concentración de agua en la tercera zona de reacción en un intervalo de 1 ppm a 600 ppm en peso.
- 35 24. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que el catalizador de transesterificación sólido y el compuesto organometálico soluble comprenden cada uno independientemente al menos un elemento del Grupo II al Grupo VI.
25. El procedimiento de la reivindicación 16:
- en el que la segunda zona de reacción comprende:
- 40 una primera zona de reacción de destilación de urea, con o sin catalizador, para transesterificar al menos una porción de la urea con etanol para formar un quinto producto de reacción que comprende carbamato de etilo y amoníaco;
- una segunda zona de reacción de urea que comprende un sistema de reactor de destilación catalítico para transesterificar carbamato de etilo en el quinto producto de reacción con etanol para formar un sexto producto de reacción que comprende carbonato de dietilo y amoníaco y
- 45 una o más columnas de destilación para separar los productos de reacción quinto y sexto para recuperar la primera fracción de carbonato de dietilo y la fracción de amoníaco;

- en el que la tercera zona de reacción comprende un sistema de reactor de destilación catalítica para transesterificar de manera simultánea el carbonato de dietilo con el compuesto de arilhidroxilo y separar el tercer producto de reacción;
- 5 en el que la cuarta zona de reacción comprende un sistema de reactor de destilación catalítica para desproporcionar de manera simultánea el carbonato de etilarilo y separar el cuarto producto de reacción;
- en el que la primera fracción de carbonato de dietilo comprende carbonato de dietilo y etanol, comprendiendo además el procedimiento:
- separar la primera fracción de carbonato de dietilo para recuperar una tercera fracción de carbonato de dietilo y una segunda fracción de etanol y
- 10 reciclar la segunda fracción de etanol a la segunda zona de reacción y
- en el que la fracción de carbonato de diarilo comprende carbonato de diarilo, carbonato de etilarilo, compuesto de arilhidroxilo y subproductos de reacción, comprendiendo además el procedimiento:
- separar la fracción de carbonato de diarilo para recuperar una fracción de producto de carbonato de diarilo, una fracción de subproducto de reacción que comprende compuestos más pesados que el carbonato de diarilo y al
- 15 menos una fracción de reciclado que comprende al menos uno de, el carbonato de etilarilo y el compuesto de arilhidroxilo y
- reciclar al menos un reciclado a la cuarta zona de reacción.
26. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que al menos una de la segunda, tercera y cuarta zonas de reacción comprenden un sistema de reactor de destilación catalítico y en el que al menos un sistema de reactor de
- 20 destilación catalítico comprende un dispositivo de intercambio de calor interno que fomenta la separación vapor-líquido y que dirige el tráfico vapor-líquido dentro del sistema de reactor de destilación catalítico.
27. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que al menos una de la segunda zona de reacción, la tercera zona de reacción y la cuarta zona de reacción comprende dos o más catalizadores de transesterificación dispuestos para fomentar la longevidad del catalizador y limitar el ensuciamiento del catalizador.
- 25 28. El procedimiento de la reivindicación 27, en el que los dos o más catalizadores de transesterificación comprenden al menos uno de diferentes componentes de metal activo, diferentes composiciones de soporte y diferentes propiedades del soporte.
29. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que el procedimiento funciona esencialmente en bucle cerrado con respecto a etanol.
- 30

Figura 1

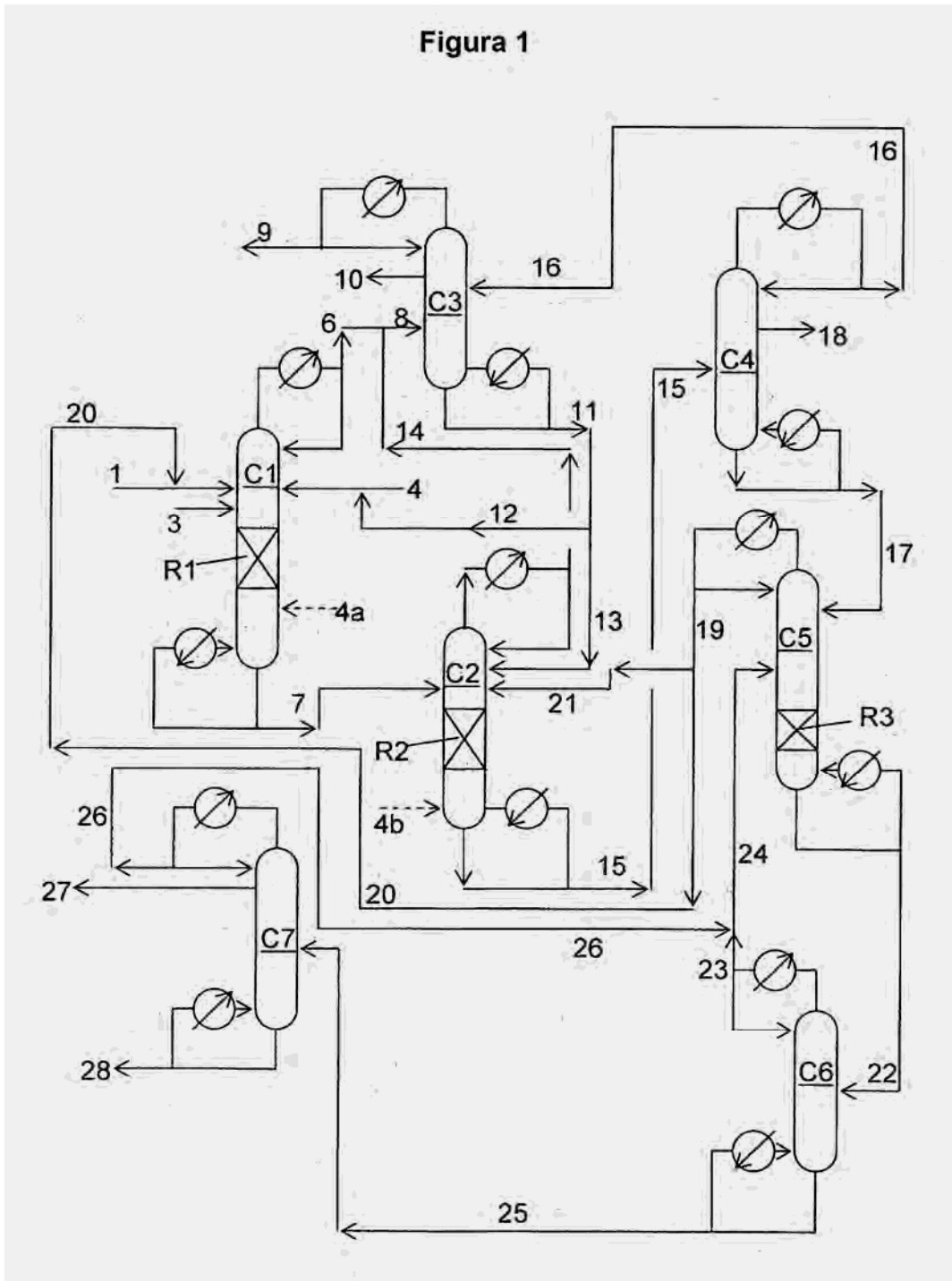


Figura 2

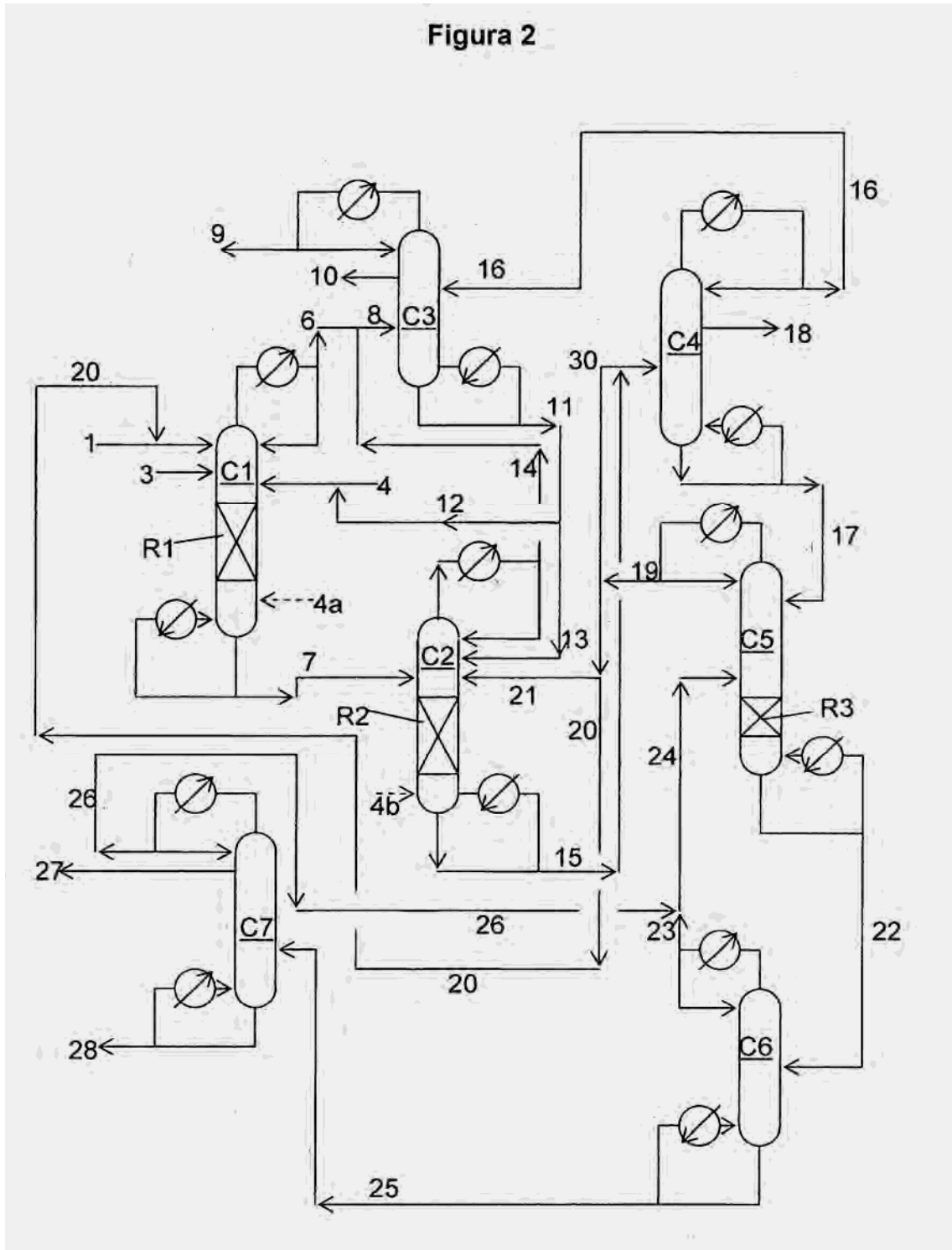
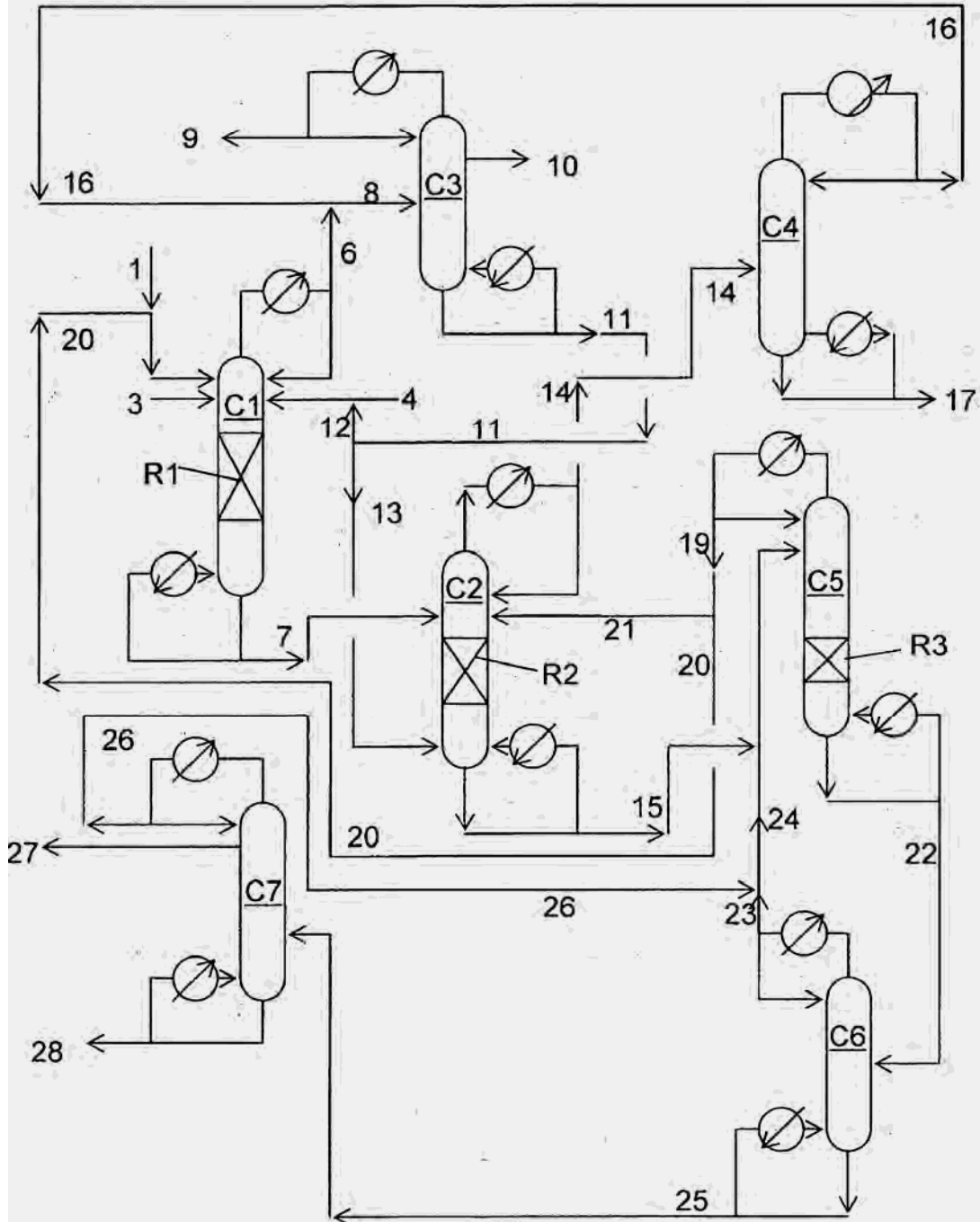
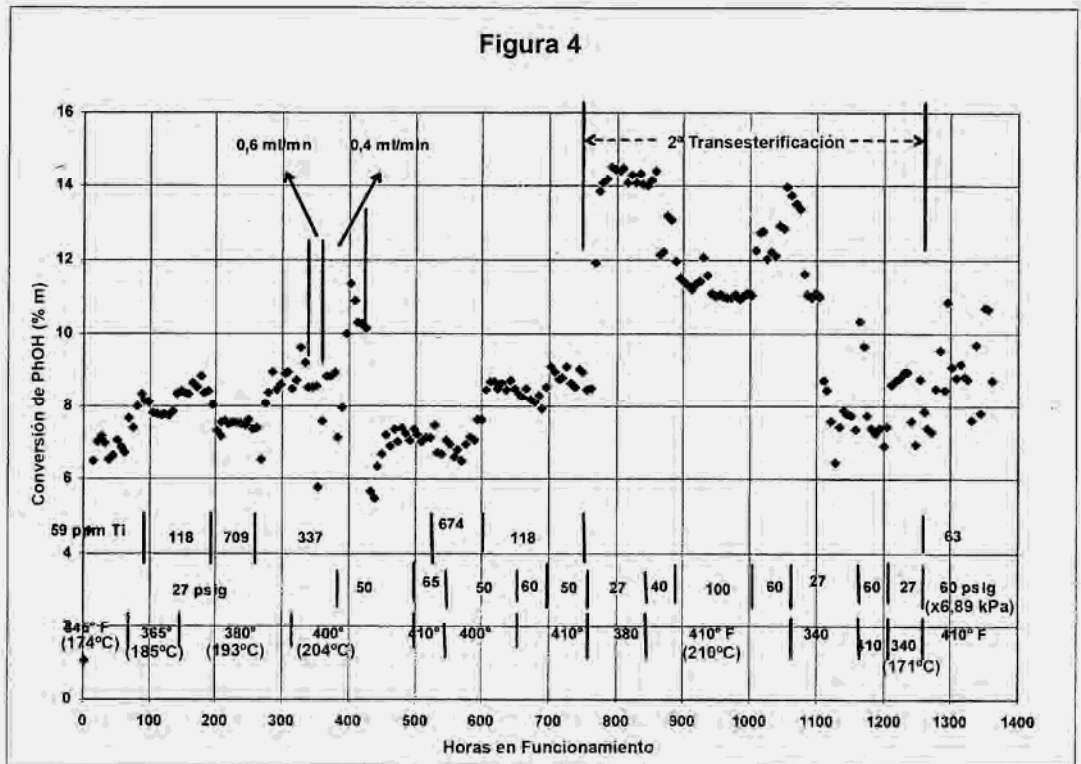
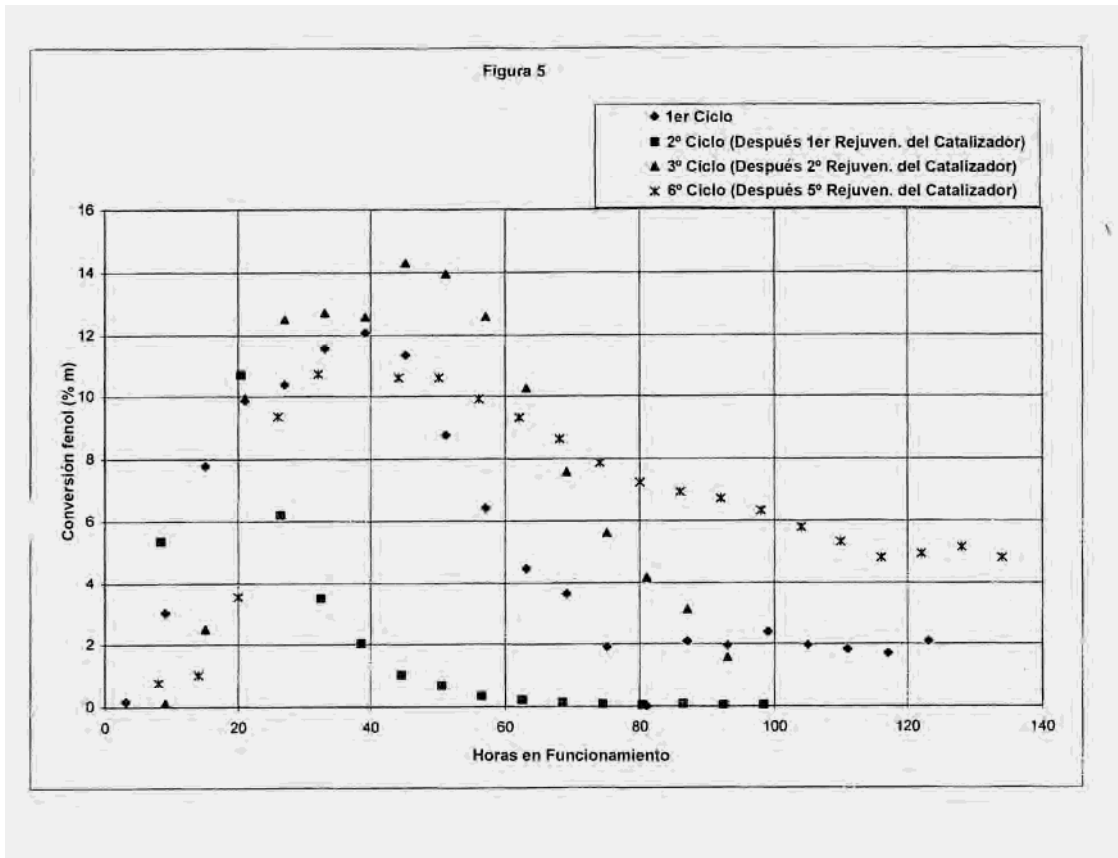


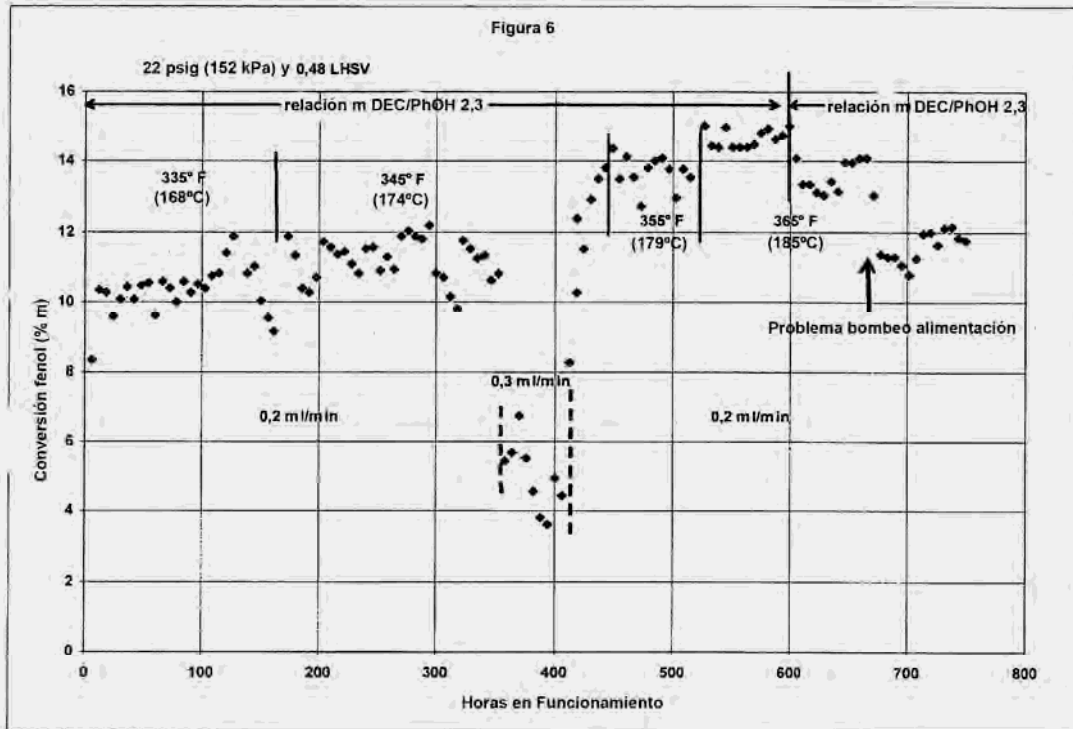
Figura 3

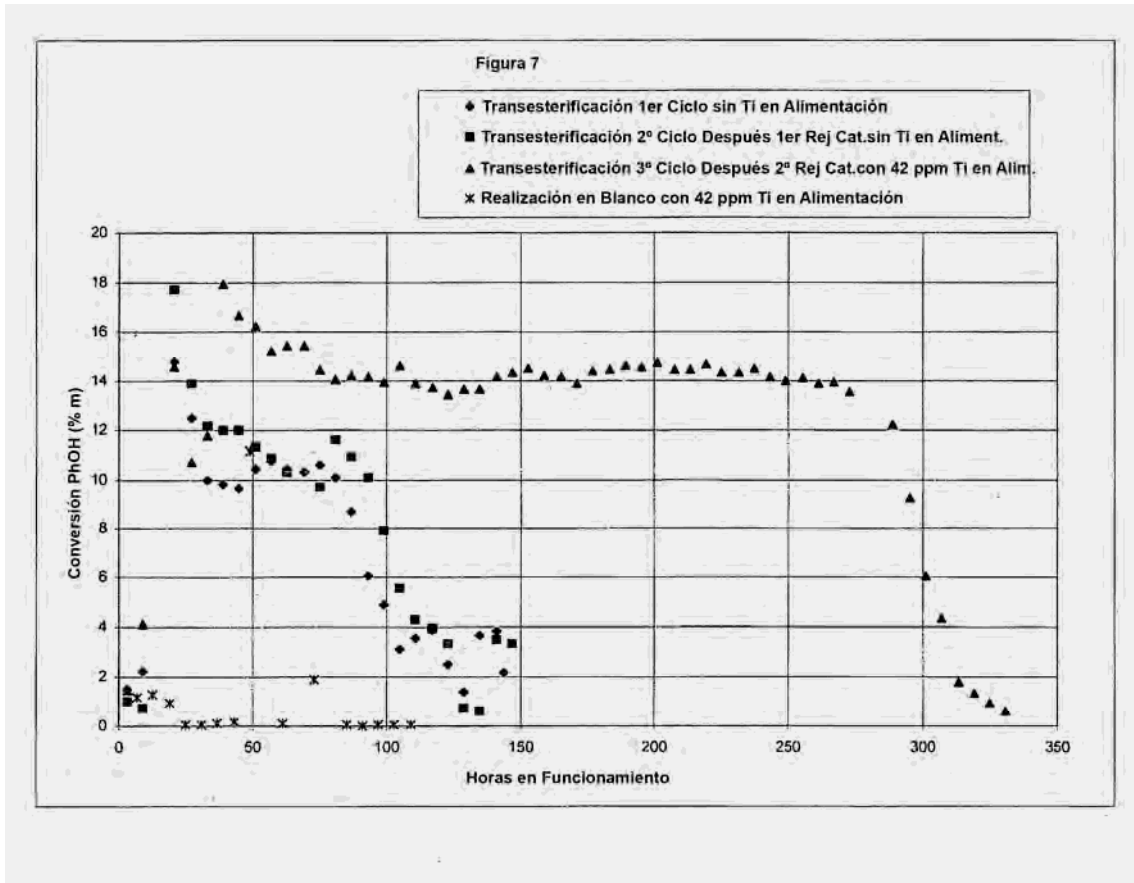


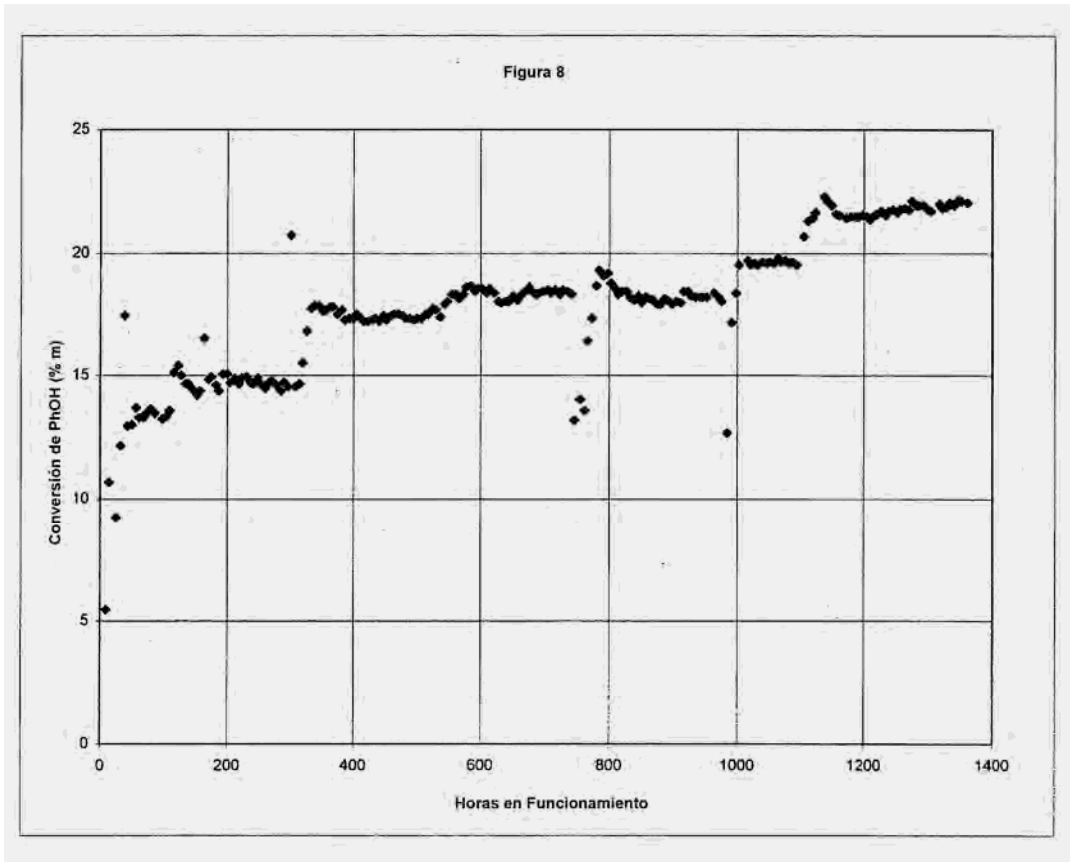


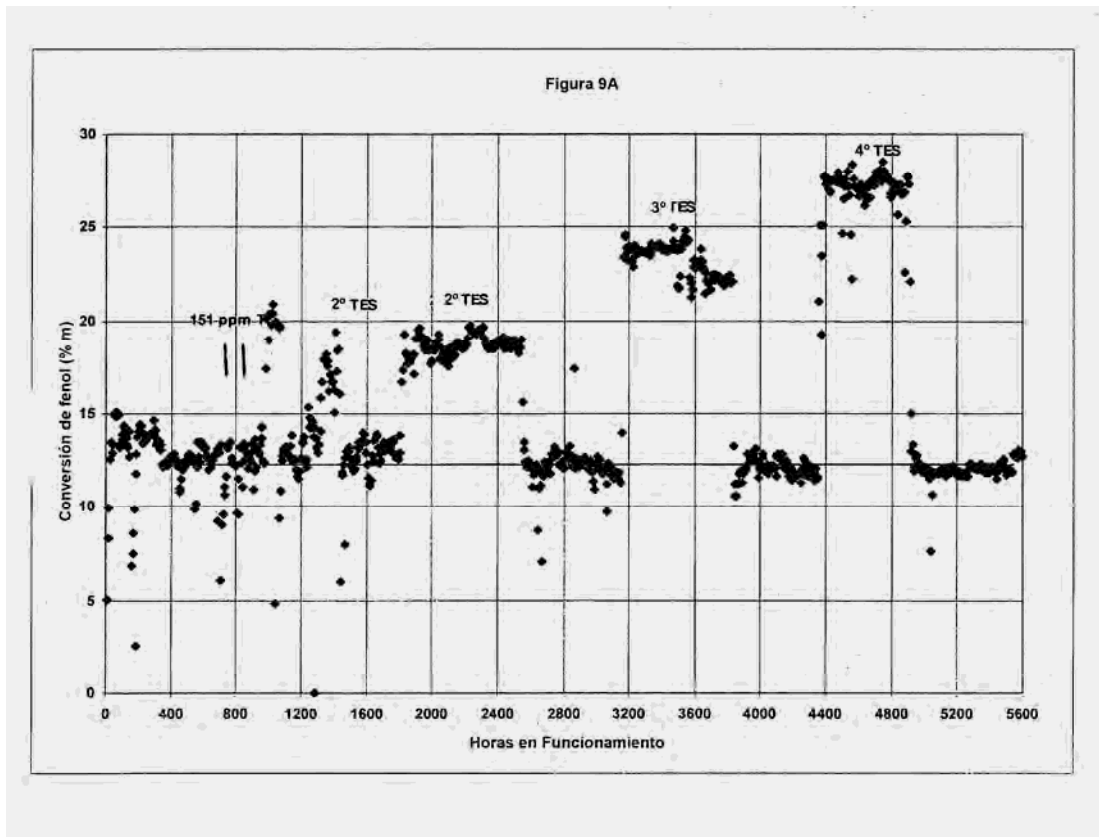


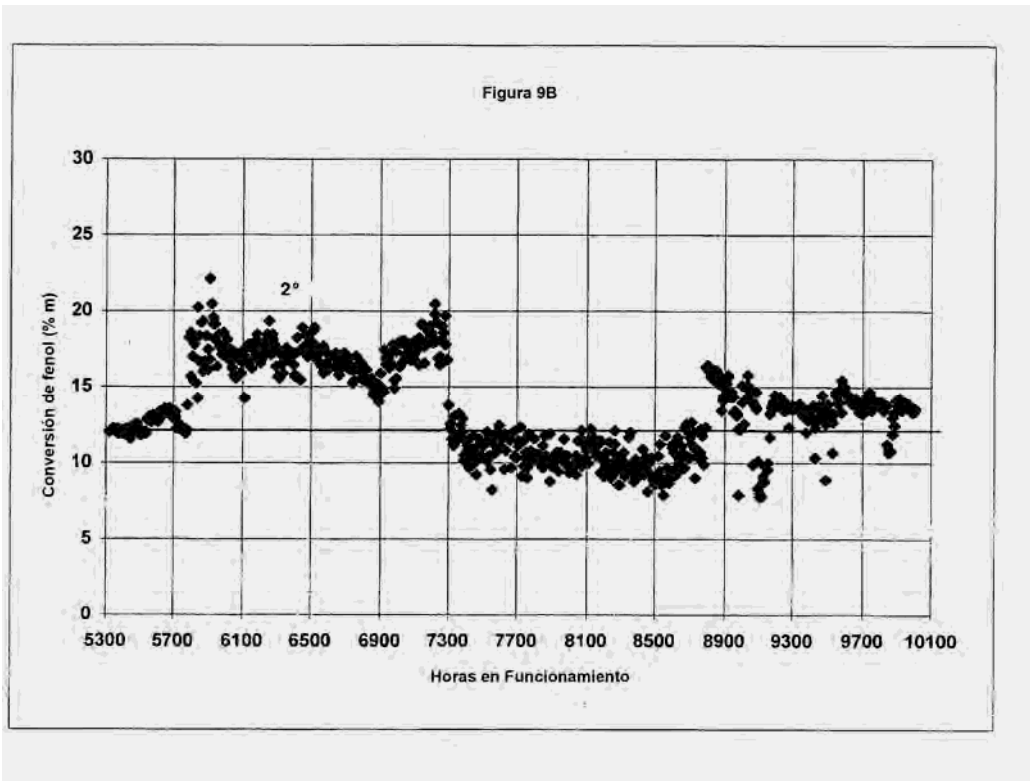


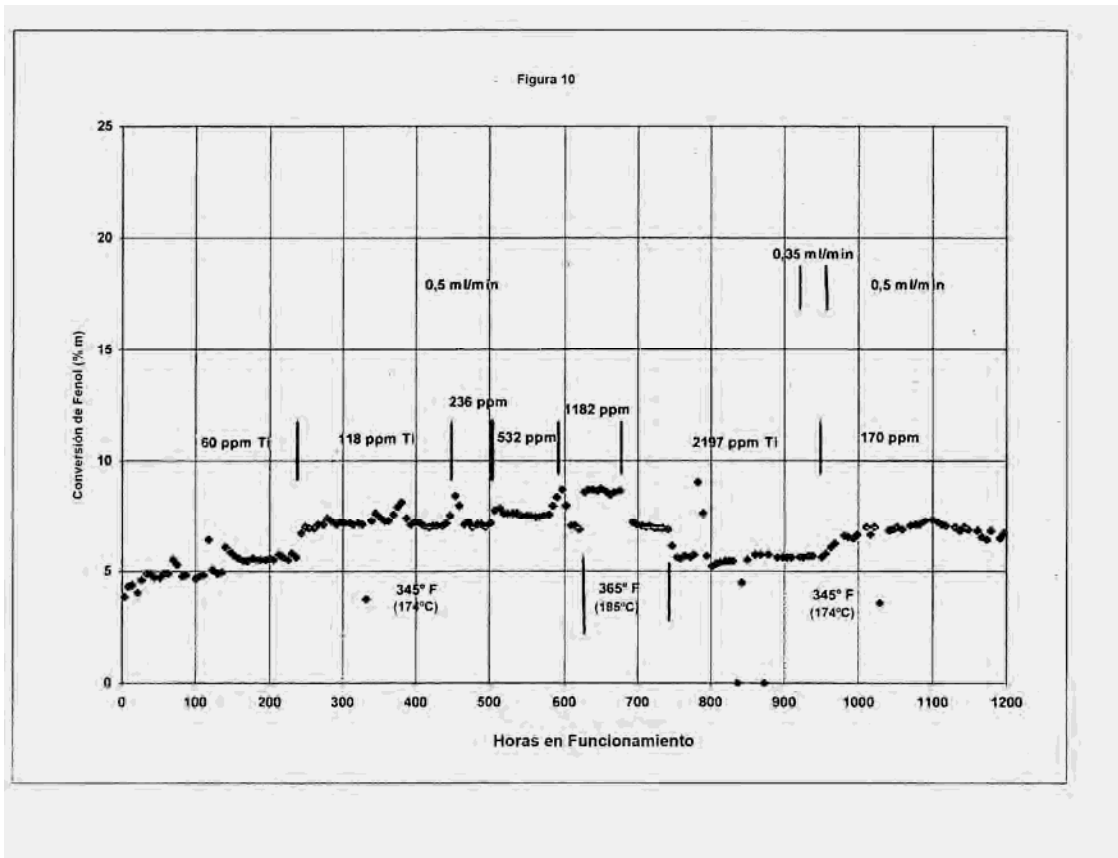


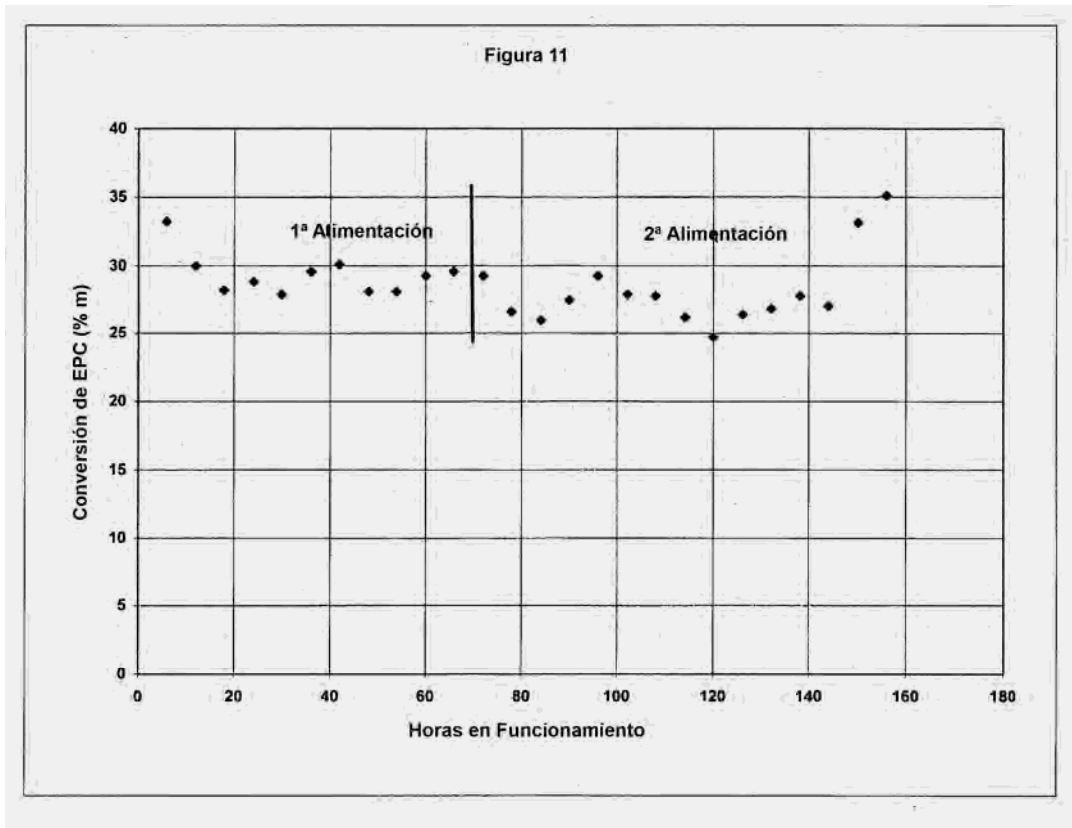




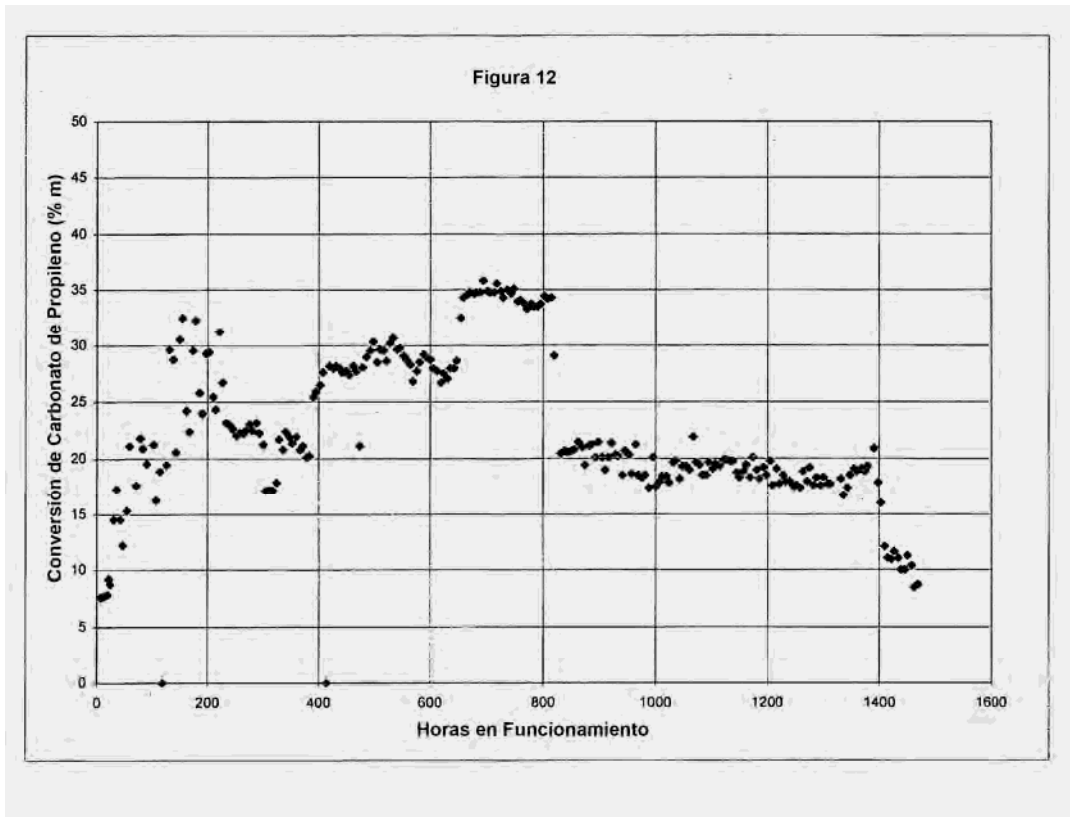


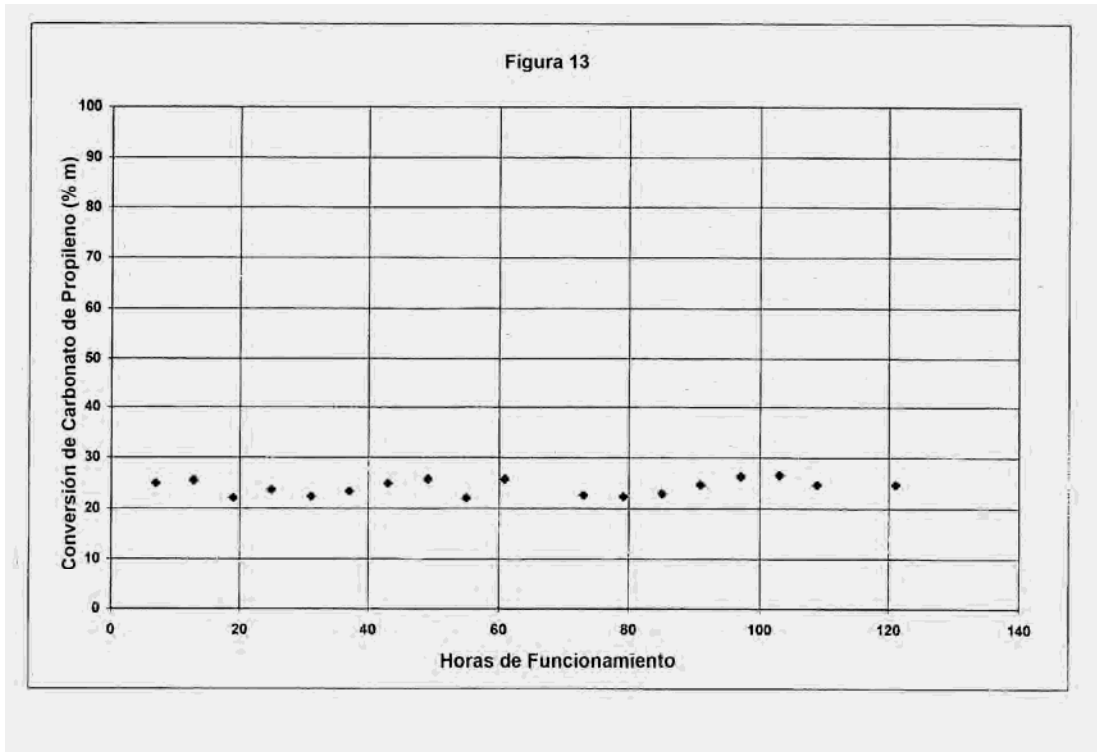












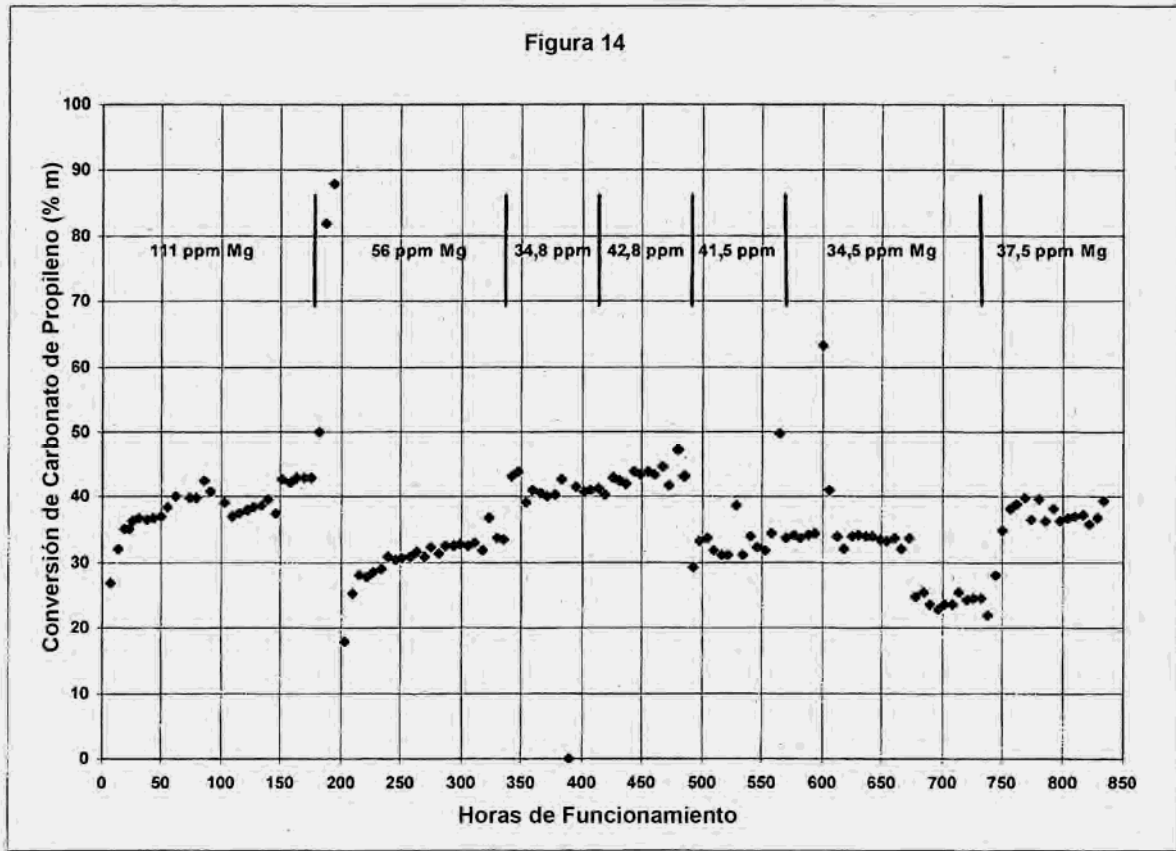
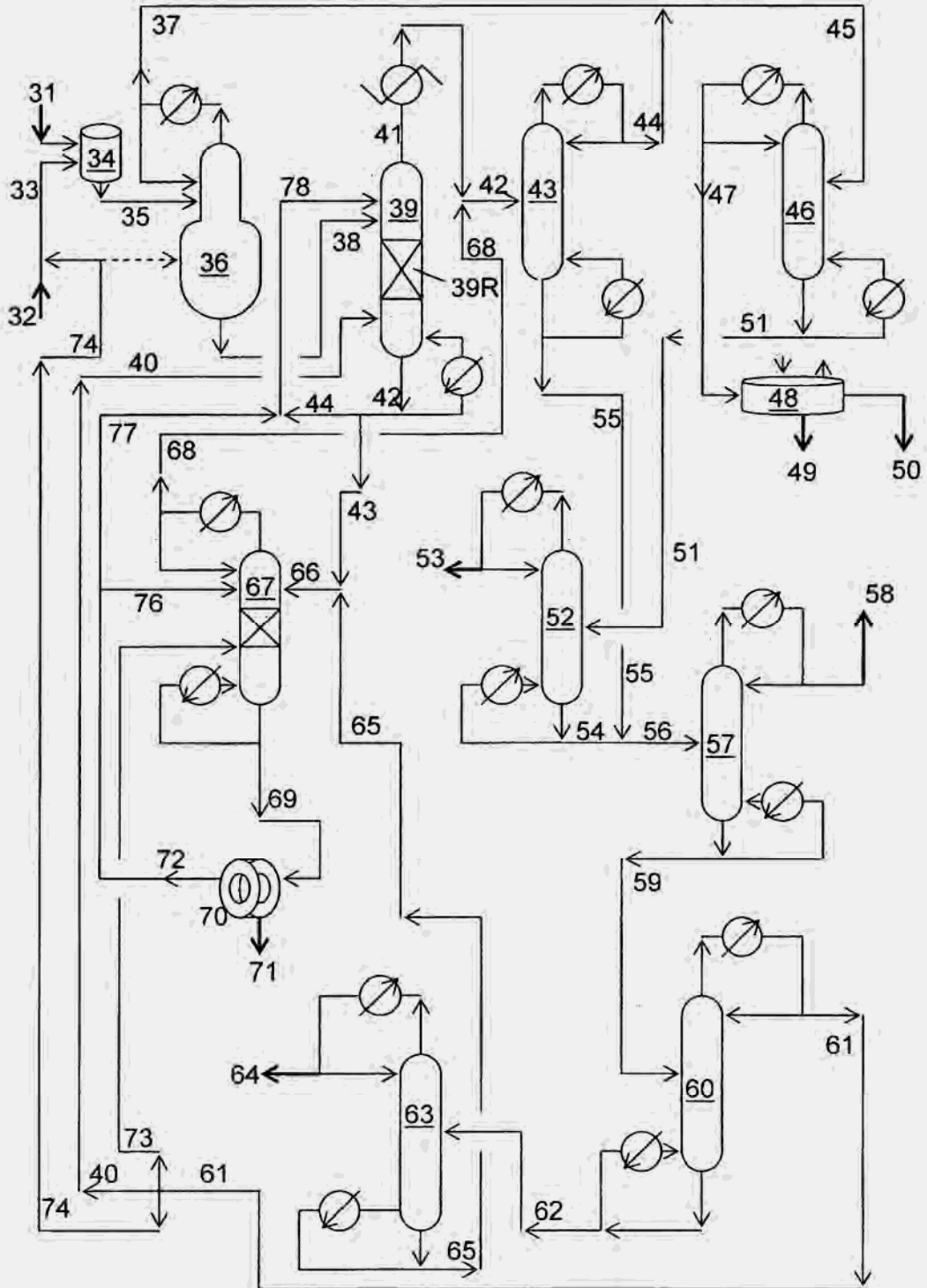
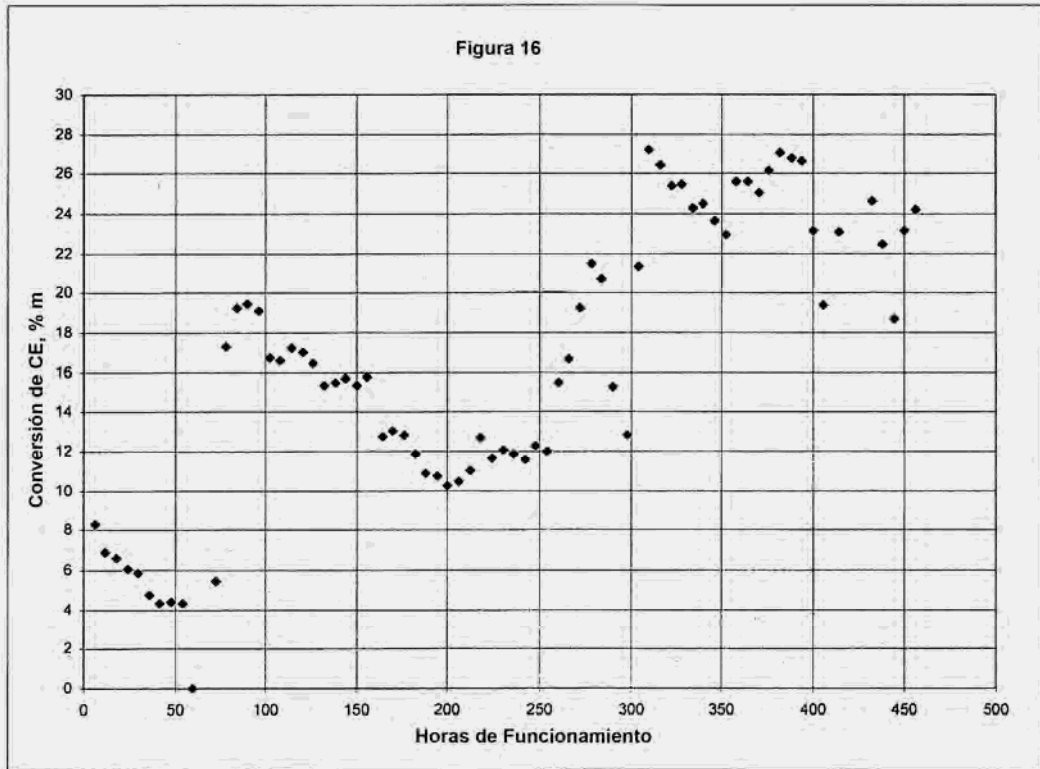


Figura 15





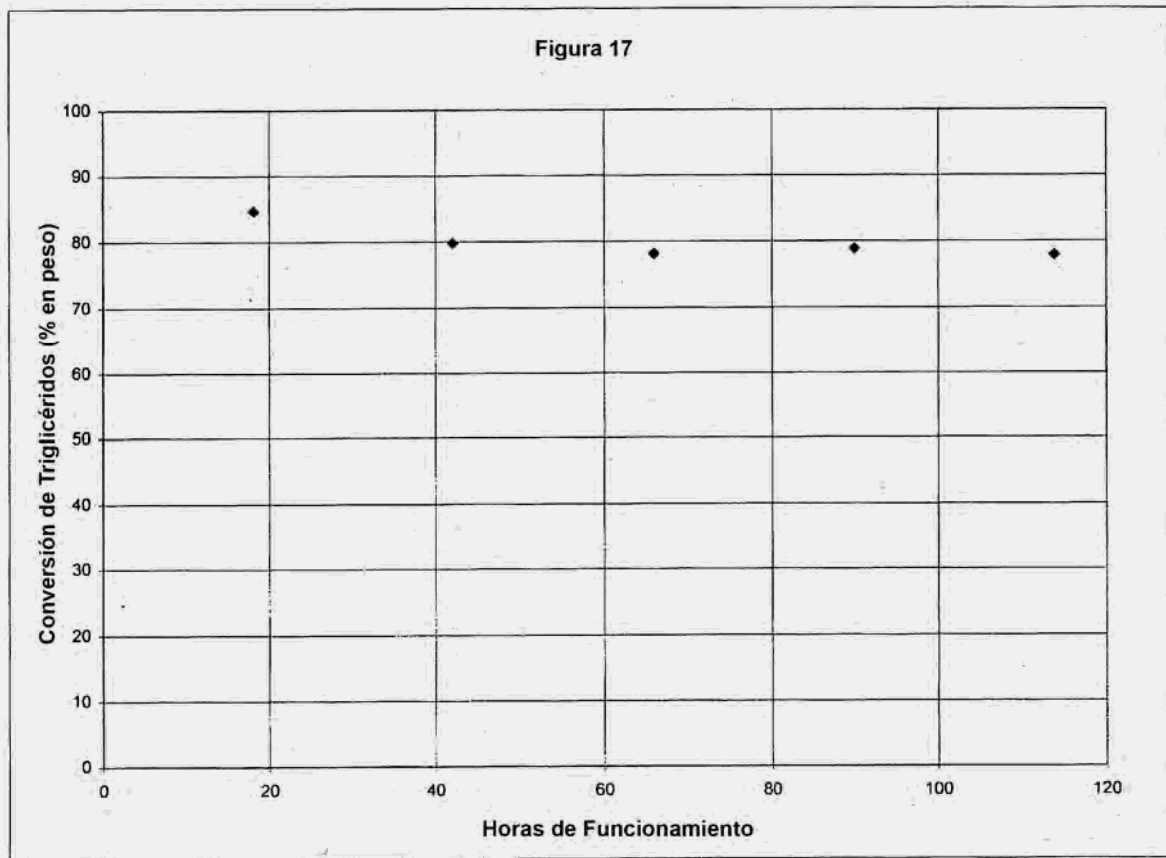


FIGURA 18

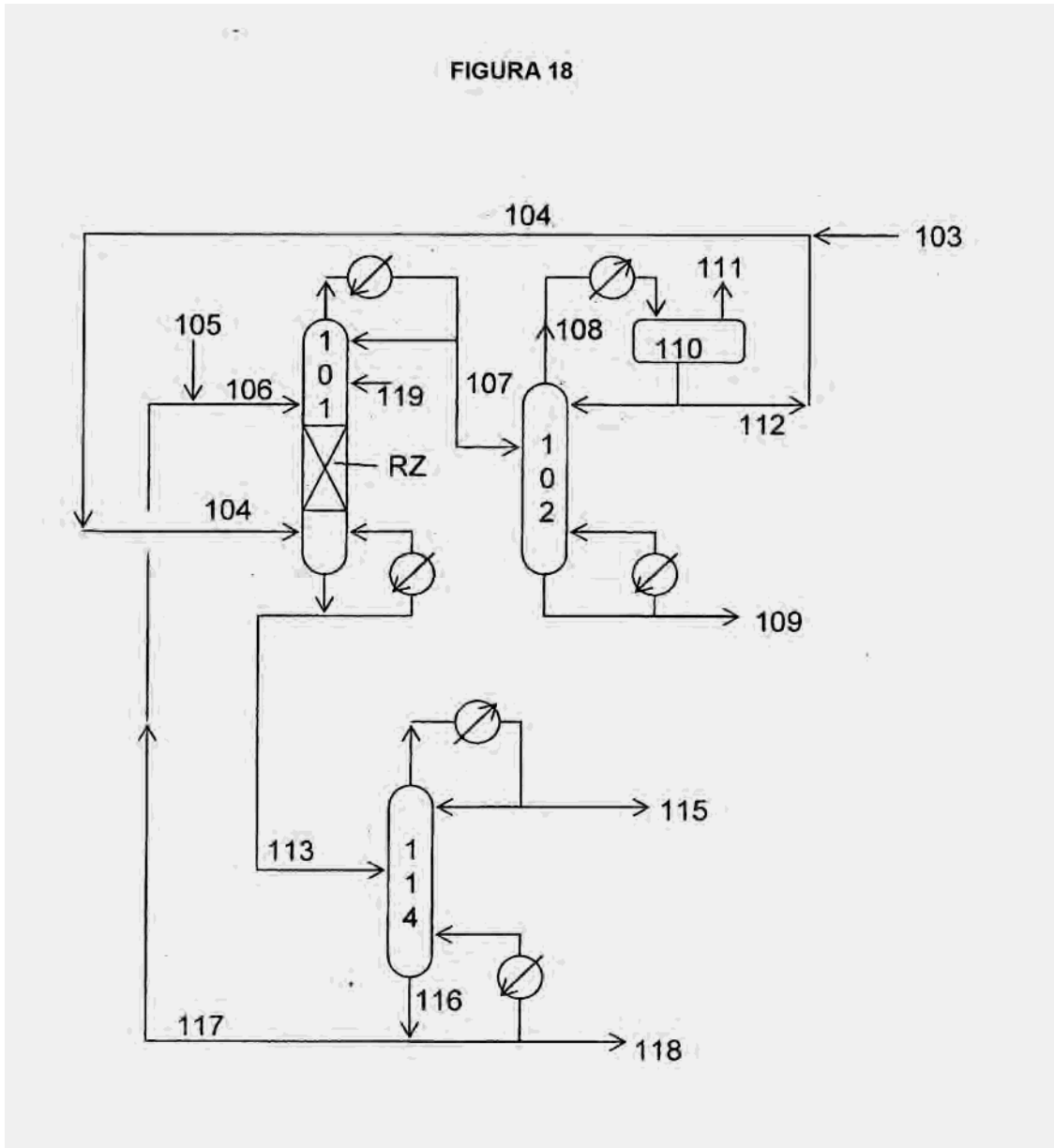


FIGURA 19

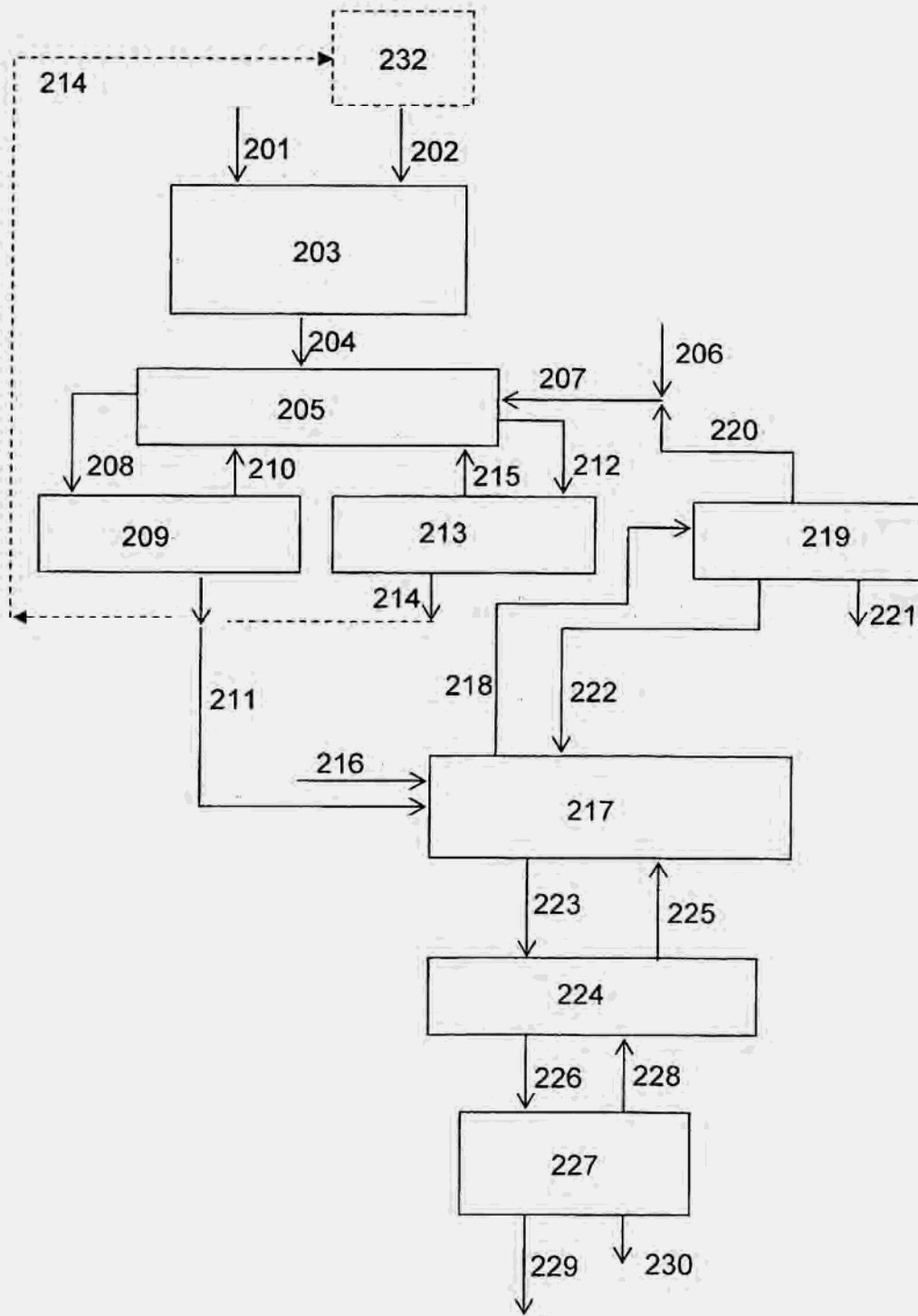




FIGURA 20

