

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 066**

51 Int. Cl.:

C07C 68/06 (2006.01)

C07C 68/08 (2006.01)

C07C 69/96 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2011 E 11152683 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 2354115**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de carbonatos de dialquilo**

30 Prioridad:

03.02.2010 DE 102010006657

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

23.02.2017

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**OOMS, PIETER;
RISSE, FRIEDHELM;
DÚX, ANDRE;
BUCHALY, CARSTEN;
PANCUR, THOMAS;
SUSANTO, ARTHUR;
RONGE GEORG;
VANDEN EYNDE, JOHAN y
WUYTACK, WIM**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 603 066 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de carbonatos de dialquilo

5 La presente invención se refiere a un procedimiento continuo para la preparación de carbonatos de dialquilo de bajo peso molecular como producto principal y alquilenglicol como producto secundario mediante transesterificación de un carbonato de alquileo cíclico (por ejemplo carbonato de etileno o de propileno) con alcoholes alquílicos de bajo peso molecular en presencia de un catalizador así como la purificación necesaria del carbonato de dialquilo en una etapa de procedimiento siguiente. Para la optimización de la rentabilidad y la eficacia energética del procedimiento se usan dispositivos adicionales para el calentamiento intermedio de los flujos de líquido internos del aparato.

10 La preparación de carbonatos de dialquilo a partir de carbonato de alquileo cíclico y alcohol alquílico, en la que se produce al mismo tiempo alquilenglicol como producto secundario, se conoce y se ha descrito múltiples veces. En el documento US-6.930.195 B se ha descrito esta reacción de transesterificación catalizada como reacción de equilibrio de dos etapas. En la primera etapa de reacción reacciona el carbonato de alquileo cíclico con alcohol alquílico para dar carbonato de hidroxialquilo como producto secundario. El producto secundario se hace reaccionar entonces en la segunda etapa de reacción con ayuda de alcohol alquílico para dar los productos: carbonato de dialquilo y alquilenglicol.

15 Para la realización técnica del procedimiento de preparación de carbonato de dialquilo ha resultado especialmente favorable el uso de una columna de destilación reactiva (a continuación denominada también columna de transesterificación), que se describió entre otros ya en los documentos EP 530615 A, EP 569 812 A y EP 1 086 940 A. En el documento EP 569 812 A se introduce de manera continua el carbonato de alquileo cíclico en la parte superior de la columna de transesterificación y el alcohol alquílico que contiene carbonato de dialquilo en la parte media o inferior de la columna de transesterificación. Adicionalmente por debajo de la introducción del alcohol alquílico que contiene carbonato de dialquilo se introduce alcohol alquílico casi puro. Una sustancia se designa como casi pura en el sentido de esta invención, cuando ésta contiene menos del 2 % en peso, preferentemente menos del 20 1 % en peso, de impurezas. La mezcla de compuestos de alto punto de ebullición, que incluye el alquilenglicol preparado como producto secundario, se extrae en el fondo de la columna de transesterificación continuamente. La mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición, que incluye el carbonato de dialquilo preparado, se extrae en la cabeza de la columna de transesterificación como mezcla de carbonato de dialquilo-alcohol alquílico y se somete a otra etapa de purificación.

25 La columna de destilación para la purificación de la mezcla de carbonato de dialquilo-alcohol alquílico se hace funcionar con una presión más alta que la que impera en la columna de transesterificación, de modo que puede extraerse otra mezcla de carbonato de dialquilo-alcohol alquílico con una proporción de carbonato de dialquilo más baja en la cabeza de columna de esta columna de destilación. El carbonato de dialquilo como producto principal se obtiene en el fondo de esta columna de purificación con alta pureza.

30 Para el desarrollo de un procedimiento de preparación económicamente atractivo para carbonatos de dialquilo desempeñan muchos factores un papel importante. La mayor parte de las fuentes bibliográficas se ocupan de los parámetros de reacción, tal como por ejemplo conversión, selectividad o también pureza del producto. Raras veces se habla sobre la eficacia energética del procedimiento (por ejemplo en los documentos EP 569 812 A, JP 2003-104937, WO 2007/096340, WO 2007/096343), aunque este factor contribuye no insignificadamente a la atractividad económica del procedimiento. Por tanto se introducen en esta invención medidas para aumentar la eficacia energética del procedimiento.

35 En el procedimiento EP 569 812 A se reduce el uso energético en la preparación del carbonato de dialquilo debido a que muchos flujos internos del procedimiento no se condensan, sino que se conducen como flujos en forma de vapor.

40 En el documento WO 2007/096340 se describe un procedimiento, en el que se genera carbonato de alquileo a partir de óxido de alquileo y CO₂ y a continuación se hace reaccionar el carbonato de alquileo con alcohol alquílico para dar carbonato de dialquilo y alquilenglicol, purificándose la mezcla producida en la segunda etapa que contiene carbonato de dialquilo y alquilenglicol. La reacción para dar el carbonato de alquileo es exotérmica y el correspondiente flujo de producto de carbonato de alquileo se usa para el precalentamiento del flujo de producto de carbonato de dialquilo-alquilenglicol en la purificación.

45 En el documento WO 2007/096343 se purifica por medio de destilación extractiva la mezcla de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico producida en una columna de transesterificación a partir de carbonato de alquileo y alcohol alquílico, sirviendo el carbonato de alquileo como medio de extracción. Después de separar el carbonato de dialquilo de manera destilativa del medio de extracción, se calienta con la descarga de fondo caliente de esta columna, que contiene el medio de extracción, el alcohol alquílico alimentado a la columna de transesterificación.

50 En el documento JP 2003-104937 se consideran distintas variantes de procedimiento para el procesamiento de una mezcla de carbonato de etileno-etilenglicol y la facilitación del carbonato de etileno purificado para el procedimiento para la preparación de carbonato de dimetilo también bajo el punto de vista del consumo de energía.

Ninguno de los documentos mencionados describe sin embargo procedimientos o modos de proceder, de cómo puede realizarse la reacción de carbonato de alquileo con alcohol alquílico en la columna de transesterificación especialmente de manera energéticamente eficaz con mantenimiento de la calidad del producto principal (carbonato de dialquilo) así como del producto secundario (alquilenglicol). Por tanto se introducen en esta invención medidas para aumentar la eficacia energética en esta etapa de procedimiento.

Existe por tanto la necesidad de un procedimiento que presente una eficacia de energía más alta en la columna de transesterificación con calidad duradera del carbonato de dialquilo y del alquilenglicol.

Se encontró ahora que la eficacia energética puede elevarse debido a ello, pudiéndose reducir la demanda de energía térmica en el nivel de temperatura T_{SV} , que se requiere para el funcionamiento del evaporador de fondo de la columna de transesterificación, de manera especialmente sencilla y favorable con calidad del producto duradera mediante el uso de un dispositivo técnico adicional para el calentamiento intermedio en la columna de transesterificación, recuperándose el calor de condensación que se libera del condensador de cabeza o el calor de la descarga de fondo de la columna de purificación de carbonato de dialquilo y usándose directa o indirectamente, total o parcialmente para el calentamiento intermedio.

De manera condicionada por la temperatura más baja del flujo másico interno de la columna de transesterificación en comparación con la temperatura de fondo de esta columna, puede usarse para el calentamiento intermedio energía térmica en el nivel de temperatura T_Z con $T_Z < T_{SV}$. Este concepto conduce en total a una reducción del consumo de energía térmica a un nivel de temperatura mayor o igual a T_{SV} , ya que ahora se aprovecha de manera práctica la energía térmica que se produce durante una condensación o durante el enfriamiento de un flujo másico a un nivel de temperatura inferior a T_{SV} , que puede proceder también de otros procedimientos de preparación químicos, y puede reducirse la cantidad de energía en general de costes más altos a un nivel de temperatura mayor o igual a T_{SV} .

En el condensador de cabeza de la columna de purificación de carbonato de dialquilo puede obtenerse vapor de etapa baja a partir del calor de condensación que se libera. Se encontró ahora que este vapor de etapa baja es adecuado para calentar previamente por ejemplo la alimentación a la columna de purificación de carbonato de dialquilo, evaporar el flujo de alcohol alquílico que contiene el carbonato de dialquilo para la columna de transesterificación o para su uso para el calentamiento intermedio del flujo de líquido interno de la columna en la columna de transesterificación o para realizar una combinación de las posibilidades mencionadas.

La energía térmica obtenida en el condensador de cabeza o de la salida de fondo de la columna de purificación del carbonato de dialquilo o también la energía térmica obtenida en otros procedimientos de preparación químicos a un nivel de temperatura T_Z puede alimentarse o bien directa o indirectamente al calentador intermedio. En caso de alimentación directa, el flujo másico que debe condensarse o enfriarse, calienta por medio del calentador intermedio al flujo interno de la columna de la columna de transesterificación. En caso de alimentación indirecta calienta el flujo másico que va a condensarse o a enfriarse a través de la facilitación de uno o varios medios portadores de calor al flujo interno de la columna. Como medios portadores de calor se tienen en cuenta gases, vapores o líquidos, preferentemente medios portadores de calor técnicos líquidos o en forma de vapor, tal como por ejemplo agua, portadores de calor a base de aceite mineral o portadores de calor sintéticos (por ejemplo Diphyl™, Marlotherm®). Los medios portadores de calor especialmente preferentes son agua o vapor de agua.

Ha resultado además sorprendentemente que en el caso de un calentamiento intermedio en la columna de transesterificación, éste puede colocarse preferentemente entre el fondo de la columna y el sitio de introducción más bajo para los reactivos. Debido a ello puede mantenerse la proporción en peso de carbonato de alquileo que no ha reaccionado en el producto de fondo de la columna de transesterificación además por debajo de 1000 ppm, preferentemente por debajo de 500 ppm. El vapor de etapa baja para el calentador intermedio se genera, tal como se ha mencionado ya, en el condensador de cabeza de la columna de purificación de carbonato de dialquilo.

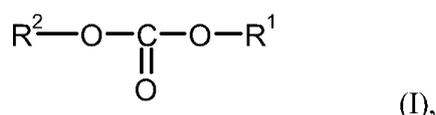
El calentador intermedio puede estar integrado en la columna de transesterificación o puede estar realizado como calentador intermedio separado fuera de la columna. La realización del calentador intermedio que se encuentra en el interior o en el exterior puede realizarse a este respecto tanto en 1 etapa como en varias etapas (es decir uno o varios intercambiadores de calor). Para el calentador intermedio son posibles además de acuerdo con la invención distintas construcciones, tales como por ejemplo registro de tiro integrado o serpentines de calefacción en caso de la realización que se encuentra en el interior así como por ejemplo intercambiadores de calor de placas o intercambiadores de calor de haz tubular en caso de la realización que se encuentra en el exterior. Tales construcciones se conocen por el experto.

En la forma de realización que se encuentra en el interior preferente presenta el calentador intermedio de la columna de destilación para la purificación del carbonato de dialquilo preferentemente una longitud de 100 a 10000 mm y la proporción de diámetro del calentador intermedio con respecto al diámetro de la columna se encuentra preferentemente a de 0,1 a 1. Además preferentemente presenta el calentador intermedio una superficie de transferencia de calor de 1 a 5000 m².

La evaporación del flujo de alcohol alquílico que contiene carbonato de dialquilo puede realizarse en una o varias etapas por medio del intercambiador de calor por ejemplo intercambiador de calor de placas o de haz tubular.

5 Mediante la reducción del consumo de energía térmica al nivel de temperatura alta T_{SV} con mantenimiento simultáneo de la alta calidad del producto resulta mediante el procedimiento de acuerdo con la invención una ventaja económica significativa.

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



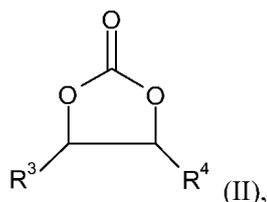
10 en la que R^1 y R^2 independientemente entre sí representan alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{34}$ lineal o ramificado, eventualmente sustituido, preferentemente representan alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, de manera especialmente preferente representan alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$. A este respecto, R^1 y R^2 pueden ser iguales o distintos. Preferentemente, R^1 y R^2 son iguales.

15 **Alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$** en el contexto de la invención por ejemplo representa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, **alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$** representa además por ejemplo n-pentilo, 1-metil-butilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, neo-pentilo, 1-etilpropilo, ciclohexilo, ciclopentilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo, **alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{34}$** representa además por ejemplo n-heptilo y n-octilo, pinaquilo, adamantilo, los mentilos isoméricos, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo. Lo mismo se aplica para el correspondiente resto alquilo por ejemplo en restos aralquilo o restos alquilarilo. Los restos alquilenos en los correspondientes restos hidroxialquilo o aralquilo o alquilarilo representan por ejemplo los restos alquilenos correspondientes a los restos alquilo anteriores.

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

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

Los carbonatos de dialquilo se preparan preferentemente a partir de carbonatos de alquilenos cíclicos con la fórmula (II):



30 en la que en la fórmula (I) R^3 y R^4 independientemente entre sí pueden significar hidrógeno, **alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$** sustituido o no sustituido, **alquilenilo $\text{C}_2\text{-C}_4$** sustituido o no sustituido o **arilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$** sustituido o no sustituido y R^3 y R^4 junto con los dos átomos de C del anillo de tres miembros pueden significar un anillo carbocíclico saturado con 5 - 8 miembros de anillo.

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

35 $\text{R}^5\text{-OH}$,

significando R^5 un **alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$** de cadena lineal o ramificado.

40 Los catalizadores de transesterificación usados para la generación de carbonatos de dialquilo son aquéllos conocidos por el experto, por ejemplo hidruros, óxidos, hidróxidos, alcoholatos, amidas o sales de metales alcalinos, tales como litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, preferentemente de litio, sodio y potasio, de manera especialmente preferente de sodio y potasio (documentos US 3.642.858 A, US 3 803 201 A, EP 1 082 A). Para el caso del uso de los alcoholatos pueden formarse éstos también *in situ* mediante uso de los metales alcalinos elementales y el alcohol que va a reaccionar. Las sales de los metales alcalinos pueden ser aquéllas de ácidos orgánicos o inorgánicos, tales como de ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido benzoico, ácido esteárico, ácido carbónico (carbonatos o hidrogenocarbonatos), de ácido clorhídrico, ácido bromhídrico o ácido yodhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico, ácido fosfórico, ácido cianhídrico, ácido tiocianico, ácido bórico, ácido

estánnico, ácido estannoico C₁-C₄ o ácido antimónico. Preferentemente se tienen en cuenta como compuestos de los metales alcalinos los óxidos, hidróxidos, alcoholatos, acetatos, propionatos, benzoatos, carbonatos e hidrogenocarbonatos, de manera especialmente preferente se usan hidróxidos, alcoholatos, acetatos, benzoatos o carbonatos. Tales compuestos de metal alcalino (eventualmente formados in situ a partir de los metales alcalinos libres) se usan en cantidades del 0,001 % al 2 % en peso, preferentemente del 0,003 % al 1,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,005 % al 1,0 % en peso, con respecto a la mezcla de reacción que va a reaccionar.

Es posible añadir a tales compuestos de metal alcalino eventualmente sustancias complejantes. Por ejemplo se mencionan éteres corona tales como dibenzo-18-corona-6, polietilenglicoles o criptandos bicíclicos que contienen nitrógeno.

Tales agentes complejantes se usan en cantidades del 0,1 % al 200 % en mol, preferentemente en del 1 % al 100 % en mol, con respecto al compuesto de metal alcalino.

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

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

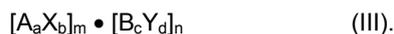
A modo de ejemplo se mencionan los siguientes: tributilfosfina, trifenilfosfina, difenilfosfina, 1,3-bis-(difenilfosfino)propanos, trifenilarsina, trimetilarsina, tributilarsina, 1,2-bis-(difenilarsino)etano, trifenilantimonio, sulfuro de difenilo, disulfuro de difenilo, selenuro de difenilo, haluro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

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

Además como catalizadores pueden usarse compuestos de estaño, titanio o zirconio (documento US-4.661.609 A). Ejemplos de tales sistemas son ácido butilestannónico, metóxido de estaño, dimetilestaño, óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, hidruro de tributilestaño, cloruro de tributilestaño, etilhexanoatos de estaño(II), alcóxidos de zirconio (metilo, etilo, butilo), haluros de zirconio (IV) (F, Cl, Br, J), nitratos de zirconio, acetilacetato de zirconio, alcóxidos de titanio (metilo, etilo, isopropilo), acetato de titanio, acetilacetato de titanio etc.

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

En el procedimiento de preparación pueden usarse además catalizadores bifuncionales de fórmula (III)



En estos catalizadores bifuncionales se expresa la proporción molar de los dos componentes que se encuentran entre corchetes mediante los índices m y n. Estos índices pueden tomar independientemente entre sí valores de 0,001-1, preferentemente 0,01-1, de manera especialmente preferente 0,05-1 y de manera muy especialmente preferente 0,1-1. Dentro de los corchetes se encuentran sales neutras compuestas en cada caso de un catión y un anión. Los índices a y b representan independientemente entre sí números enteros de 1-5; los índices c y d significan independientemente entre sí números enteros de 1-3, pudiéndose corresponder a los requisitos de las valencias de los cationes y aniones para la formación de tales sales neutras. Además significan en (VI) A el catión de un metal que pertenece al tercer periodo y grupo Ila, al cuarto periodo y grupo Ila, IVa-VIIIa, Ib o IIb, al quinto periodo y grupo Ila, IVa-VIIa o IVb o del sexto periodo y grupo Ila-VIa del sistema periódico de los elementos en la forma periódica corta.

El experto deduce los metales que se tienen en cuenta para el catión A de las descripciones habituales del sistema periódico de los elementos (Mendelejew) en la forma periódica corta. De manera preferente en el caso de A se trata del catión de uno de los metales Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cu, Mn, Co, Ni, Fe, Cr, Mo, W, Ti, Zr, Sn, Hf, V y Ta, de manera

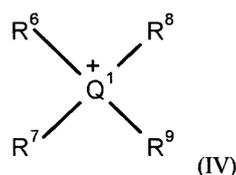
preferente del catión de uno de los metales Mg, Ca, Zn, Co, Ni, Mn, Cu y Sn. Aparte de los cationes no complejados de los metales mencionados se tienen en cuenta también oxocomplejos catiónicos de los metales mencionados, tales como por ejemplo titanilo TiO^{++} y cromilo CrO_2^{++} .

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

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

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

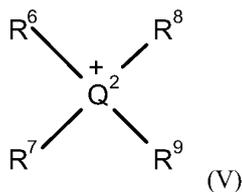
20 De manera preferente se tienen en cuenta como cationes B aquéllos de fórmula (IV)



en la que

Q^1 representa N, P, As o Sb y

25 R^6 , R^7 , R^8 y R^9 independientemente entre sí son alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ de cadena lineal o ramificado o aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ y uno de los restos $\text{R}^6\text{-R}^9$ puede ser también $\text{C}_6\text{-C}_{12}$. De manera especialmente preferente es B un catión de fórmula (V)



en la que

Q^2 representa N o P, preferentemente representa N.

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

Alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ de cadena lineal o ramificado es por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, hexilo, octilo, dodecilo, hexadecilo u octadecilo. El alquilo preferente tiene 1-12 átomos de C, el alquilo especialmente preferente tiene 1-8 átomos de C.

40 Aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ es por ejemplo bencilo, feniletilo, fenilpropilo, naftilmetilo o naftil-etilo; el aralquilo preferente es bencilo o feniletilo, el aralquilo muy especialmente preferente es bencilo.

Arilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ es por ejemplo fenilo, naftilo o bifenilo, preferentemente fenilo.

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

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

10 Tales catalizadores pueden añadirse de manera homogéneamente disuelta en la cabeza de la columna, usándose como disolvente carbonato de alquileo, alquilenglicol, alcohol o carbonato de dialquilo, o sea disolventes propios del sistema. Lógicamente es posible usar catalizadores de transesterificación no solubles que están dispuestos en los platos intermedios o en medio de los cuerpos llenadores. En un caso de este tipo puede no tener lugar la dosificación de un catalizador disuelto a través de (2). Los catalizadores heterogéneos adecuados son por ejemplo:

15 resinas de intercambio iónico con grupos funcionales de aminas terciarias, grupos amonio cuaternarios, mencionándose como contraiones por ejemplo hidróxido, cloruro o hidrogenosulfato, grupos ácido sulfónico o grupos carboxilo, mencionándose a modo de ejemplo para ambos como contraiones hidrógeno, metales alcalinos o metales alcalinotérreos. Estos grupos funcionales pueden estar unidos al polímero o bien directamente o a través de cadenas inertes (documentos US 4.062.884 A, US 4.691.041 A, EP 298 167 A). Además se mencionan silicatos alcalinos o alcalinotérreos, impregnados en soportes de dióxido de silicio, así como zeolitas intercambiadas con amonio.

20 El procedimiento de preparación puede realizarse de manera continua o discontinua. Se prefiere un modo de conducción continuo.

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

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

35 La conversión de carbonato de alquileo y alcohol alquílico en carbonato de dialquilo y alquilenglicol tiene lugar casi completamente en una columna de transesterificación. En formas de realización preferentes del procedimiento para la preparación de carbonato de dialquilo puede someterse el flujo de líquido extraído en el fondo de esta columna de transesterificación (eventualmente tras concentración) en una o varias etapas adicionales a una reacción y/o purificación adicional. Preferentemente pueden realizarse etapas adicionales individuales o todas éstas en una o varias columnas adicionales.

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

45 El experto conoce un diseño de columna adecuado de las columnas de destilación y/o de reacción usadas en el procedimiento, que comprende tanto la determinación de la altura de la columna, el diámetro de columna, la elección de las instalaciones de columna como también el dimensionamiento de las conducciones de alimentación y de extracción y éste puede deducirse de la bibliografía especializada (por ejemplo Distillation Design, Henry Z. Kister, Mc Graw Hill; Distillation Operation, Henry Z. Kister, Mc Graw Hill; Perry's Chemical Engineering Handbook; Perry & Green).

50 En cuanto a la condensación en el condensador de cabeza son concebibles distintas formas de realización. Como condensadores de cabeza son adecuados por ejemplo intercambiadores de calor de haz tubular o de placas. La proporción d_1/D_1 de diámetro de la conducción de vapor desde la columna hacia el condensador (d_1) con respecto al diámetro de la columna de la columna de destilación (D_1) se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,2 a 1,0, de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,5 a 1. En una forma de realización especialmente preferente puede estar integrado el condensador de cabeza en la columna de destilación, de modo que entre la columna de destilación y el condensador de cabeza no se requiere ninguna conducción de vapor. La proporción d_1/D_1 asciende en este caso a 1. A este respecto puede adaptarse la sección transversal de la columna tras la entrada en el condensador de cabeza posiblemente también al avance de la condensación.

- 5 En algunas formas de condensador puede ser ventajoso configurar de manera variable la sección transversal de la columna. Si la conducción de los vapores que van a condensarse es por ejemplo de abajo arriba, entonces disminuye la cantidad de vapor hacia arriba. Mediante una reducción del diámetro de la columna hacia la cabeza de la columna se adapta la sección transversal de la columna disponible para el vapor a la cantidad de vapor que disminuye hacia arriba. A este respecto no debe realizarse forzosamente arriba la extracción de los vapores no condensados. Si por ejemplo se selecciona una construcción, en la que se introduce un haz de placas o de tubos desde arriba en la columna, entonces puede encontrarse la extracción de los vapores no condensados también lateralmente.
- 10 La columna de transesterificación contiene preferentemente al menos una parte de concentración en la parte superior de la columna y al menos una zona de reacción por debajo de la parte de concentración. La parte de concentración presenta independientemente de 0 a 30, preferentemente de 0,1 a 30 etapas teóricas.
- La columna de transesterificación presenta por debajo de una zona de reacción al menos una parte de separación, que dispone de 0 a 20, preferentemente de 1 a 10 etapas teóricas.
- 15 La columna de transesterificación está equipada con uno o varios evaporadores de fondo. Adicionalmente se usa un evaporador de fondo que evapora total o parcialmente el líquido que sale de la parte de separación. Este flujo de líquido total o parcialmente evaporado se reconduce total o parcialmente de nuevo a la columna de transesterificación.
- 20 La o las partes de concentración están alojadas junto con la o las partes de reacción y al menos una parte de separación en la columna de transesterificación. A este respecto, la mezcla en forma de vapor que sale de la o las zonas de reacción se conduce desde abajo en una sección inferior de la parte de concentración o eventualmente la parte de concentración inferior, teniendo lugar un empobrecimiento del carbonato de alquileo o alquilenglicol.
- 25 Por debajo de la zona de reacción de la parte de separación se obtiene una mezcla que contiene alquilenglicol, carbonato de alquileo en exceso o que no ha reaccionado, alcohol alquílico, carbonato de dialquilo, catalizadores de transesterificación y compuestos de alto punto de ebullición que se producen durante la reacción o contenidos ya en los productos de partida. Se reduce el contenido en compuestos de bajo punto de ebullición, tales como por ejemplo carbonato de dialquilo y alcohol, formándose en presencia del catalizador de transesterificación posiblemente más carbonato de dialquilo y alquilenglicol. La energía necesaria para ello se alimenta preferentemente a través de uno o varios evaporadores.
- 30 En todas las secciones de la columna de transesterificación, es decir tanto en la parte de concentración y eventualmente parte de separación como en la zona de reacción pueden usarse cuerpos llenadores o empaquetaduras ordenadas. Los cuerpos llenadores o empaquetaduras ordenadas que van a usarse son aquéllos habituales para destilaciones, tal como se describen por ejemplo en Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, volumen 2, páginas 528 y siguientes. Como ejemplos de cuerpos llenadores se mencionan anillos Raschig o Pall y Novalox, sillines Berl, Intalex o Torus, interempaquetaduras y como ejemplos de empaquetaduras ordenadas se mencionan empaquetaduras de chapa y tejido (tales como por ejemplo empaquetaduras BX, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak y empaquetadura CY) de distintos materiales, tales como vidrio, cerámica, porcelana, acero inoxidable, plástico. Se prefieren cuerpos llenadores y empaquetaduras ordenadas que presentan una gran superficie, una buena humectación así como tiempo de permanencia suficiente de la fase líquida. Estos son por ejemplo anillos Pall y Novalox, sillines Berl, empaquetaduras BX, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak y empaquetaduras CY.
- 35 Como alternativa son adecuados también platos de columna, tales como por ejemplo platos tamizadores, de campana, de válvula, de túnel. En la o las zonas de reacción de la columna de transesterificación se prefieren especialmente platos de columna con altos tiempos de permanencia con buen intercambio de sustancias, por ejemplo platos de campana, platos de válvula o de túnel con altos aliviaderos. El número de platos teórico de la zona de reacción asciende preferentemente a de 3 a 50, de manera especialmente preferente de 10 a 50 y de manera muy especialmente preferente de 10 a 40. El volumen de retención del líquido asciende preferentemente a del 1 % al 80 %, de manera especialmente preferente del 5 % al 70 % y de manera muy especialmente preferente del 7 % al 60 % del volumen interno de columna de la zona de reacción. El diseño más exacto de la(s) zona(s) de reacción, de la parte de separación y de la o las partes de concentración puede realizarse por el experto.
- 40 45
- 50 La temperatura de la(s) zona(s) de reacción se encuentra preferentemente en el intervalo de 20 °C a 200 °C, de manera especialmente preferente de 40 °C a 180 °C, de manera muy especialmente preferente de 50 °C a 160 °C. Es ventajoso realizar la transesterificación no sólo a presión normal, sino también a presión elevada o reducida. La presión de la zona de reacción se encuentra por tanto preferentemente en el intervalo de 20 kPa a 2000 kPa, de manera especialmente preferente de 30 kPa a 1000 kPa, de manera muy especialmente preferente de 40 kPa a 50 kPa. En el caso de las indicaciones de presión expuestas anteriormente y a continuación se trata (siempre que no se mencione explícitamente lo contrario) de indicaciones de presión absoluta.
- 55

Preferentemente, la mezcla de vapor que contiene carbonato de dialquilo y alcohol alquílico extraída en la cabeza de la columna de transesterificación en el procedimiento para la preparación del carbonato de dialquilo se alimenta tras

la condensación en la cabeza de la columna de transesterificación total o parcialmente al menos a otra etapa de procedimiento que contiene al menos una columna de destilación para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico.

5 La separación del carbonato de dialquilo y del alcohol alquílico se realiza preferentemente de manera destilativa en una o varias columnas de destilación o en una combinación de destilación y separación con membrana, a continuación designado como procedimiento híbrido (véase por ejemplo los documentos US-4.162.200 A, EP 581 115 B1, EP 592 883 B1 y WO 2007/096343A1).

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

15 De manera muy especialmente preferente se realiza la separación del carbonato de dialquilo y del alcohol alquílico (incluso en el caso de que el carbonato de dialquilo y el alcohol alquílico formen un azeótropo) en una columna de destilación individual. Esta columna de destilación se hace funcionar a una presión que es más alta que la de la(s) columna(s) de transesterificación. La presión de funcionamiento de la columna de destilación se encuentra en el intervalo de 100 kPa a 5000 kPa, preferentemente entre 200 kPa y 2000 kPa. En el fondo de la columna de destilación se extrae el carbonato de dialquilo casi puro y en la cabeza una mezcla de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico. Esta mezcla se alimenta a la o las columnas de transesterificación total o parcialmente. Si el
20 procedimiento para la preparación de carbonato de dialquilo se acopla con un procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo que se forma mediante transesterificación de este carbonato de dialquilo con un compuesto de hidroxilo aromático, entonces puede alimentarse una parte de la mezcla de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico, que se extrae en la cabeza de la columna de destilación, a una correspondiente etapa de procesamiento para alcohol alquílico y carbonato de dialquilo en la etapa de procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo.

25 En una realización especialmente preferente, si el carbonato de dialquilo y el alcohol alquílico forman un azeótropo, esta etapa de procesamiento es un procedimiento de dos presiones. Tales procedimientos se conocen por el experto básicamente (véase por ejemplo Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. 7, 2007, capítulo 6.4. y 6.5.; Chemie Ingenieur Technik (67) 11 / 95).

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

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

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

Una conducción de la reacción a modo de ejemplo en la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico según el procedimiento de dos presiones se muestra en la figura 1.

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

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

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

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

El calor necesario para la separación de alcohol alquílico y carbonato de dialquilo se alimenta a una temperatura entre 100 °C y 300 °C, preferentemente entre 100 °C y 230 °C, y de manera especialmente preferente entre 120 °C y 200 °C.

La(s) columna(s) de destilación para la purificación del carbonato de dialquilo disponen preferentemente de una parte de concentración con preferentemente de 5 a 40 etapas teóricas para la concentración del alcohol alquílico y una parte de separación con preferentemente de 5 a 40 etapas teóricas para la concentración del carbonato de dialquilo.

El procedimiento para la preparación de carbonato de dialquilo se realiza preferentemente de manera continua.

En las figuras significan:

- K1 columna de transesterificación
- 50 K2 primera columna de destilación para la separación de la mezcla que contiene carbonato de dialquilo y alcohol alquílico
- K3 segunda columna de destilación para la separación de la mezcla que contiene carbonato de dialquilo y alcohol alquílico
- 1 flujo de productos de partida que contiene carbonato de alquileno y/o opcionalmente catalizador
- 55 2 flujo de productos de partida que contiene alcohol alquílico casi puro

- 3 flujo de productos de partida que contiene alcohol alquílico y carbonato de dialquilo
- 4 flujo que contiene alquilenglicol
- 5 flujo que contiene carbonato de dialquilo purificado
- 6 flujo que contiene carbonato de dialquilo y alcohol alquílico
- 5 7 flujo que contiene alcohol alquílico casi puro
- 8 flujo que contiene agente de extracción (preferentemente carbonato de alquileo)
- 9 flujo que contiene agente de extracción (preferentemente carbonato de alquileo)
- 10 flujo que contiene agente de extracción (preferentemente carbonato de alquileo)
- 10 i. intercambiador de calor para el calentamiento previo de la alimentación a la columna de destilación para la purificación del carbonato de dialquilo, usándose el calor de condensación que se libera en la cabeza de esta columna de destilación para el calentamiento previo
- ii. intercambiador de calor para el calentamiento previo de la alimentación a la columna de destilación para la purificación del carbonato de dialquilo, extrayéndose calor de la descarga de fondo, que contiene carbonato de dialquilo casi puro
- 15 a calentador intermedio

La figura 1 describe una etapa de transesterificación de carbonato de alquileo y alcohol alquílico por medio de rectificación reactiva en una primera columna de transesterificación (K1) en general y el procesamiento de la mezcla que se produce en la cabeza de la columna de transesterificación que contiene carbonato de dialquilo y alcohol alquílico por medio de destilación con dos presiones en una primera (K2) y una segunda (K3) columna de destilación con un calentador intermedio (a) en la columna de transesterificación.

La figura 2 describe una etapa de transesterificación de carbonato de alquileo y alcohol alquílico por medio de rectificación reactiva en una primera columna de transesterificación (K1), que contiene un calentador intermedio (a), en general y el procesamiento de la mezcla que se produce en la cabeza de la columna de transesterificación que contiene carbonato de dialquilo y alcohol alquílico por medio de una columna de destilación individual (K2).

La figura 3 como la figura 2, sin embargo sin calentamiento previo de la alimentación a la columna de destilación (K2) por medio de su descarga de fondo.

La figura 4 describe una etapa de transesterificación de carbonato de alquileo y alcohol alquílico por medio de rectificación reactiva en una primera columna de transesterificación (K1), que contiene un calentador intermedio (a), en general y el procesamiento de la mezcla que se produce en la cabeza de la columna de transesterificación que contiene carbonato de dialquilo y alcohol alquílico por medio de destilación extractiva en una primera (K2) y una segunda (K3) columna de destilación, usándose el carbonato de alquileo preferentemente como agente de extracción.

La figura 5 describe una etapa de transesterificación de carbonato de alquileo y alcohol alquílico por medio de rectificación reactiva en una primera columna de transesterificación (K1), que contiene un calentador intermedio (a), en general y el procesamiento de la mezcla que se produce en la cabeza de la columna de transesterificación que contiene carbonato de dialquilo y alcohol alquílico por medio de destilación y permeación de vapor en una columna de destilación (K2).

La figura 6 describe una etapa de transesterificación de carbonato de alquileo y alcohol alquílico por medio de rectificación reactiva en una primera columna de transesterificación (K1), que contiene un calentador intermedio (a), en general y el procesamiento de la mezcla que se produce en la cabeza de la columna de transesterificación que contiene carbonato de dialquilo y alcohol alquílico por medio de destilación y pervaporación en una columna de destilación (K2).

Ejemplos

Por medio de un ejemplo se muestra detalladamente ahora el modo de funcionamiento preferente para el procedimiento de acuerdo con la invención. El ejemplo 1 muestra el modo de funcionamiento preferente para la columna de transesterificación. Este ejemplo no debe interpretarse de ninguna manera como limitación de la invención.

La ventaja de esta invención, concretamente la reducción del consumo de vapor caliente fresco con mantenimiento de la alta calidad del producto mediante instalación de un dispositivo técnico para el calentamiento intermedio, con

respecto a otros modos de funcionamiento sin el ya mencionado calentador intermedio o con una colocación más desfavorable del evaporador intermedio se representa en los ejemplos de comparación.

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

5 Este ejemplo sigue las designaciones de la figura 2. Una columna de destilación reactiva (K1) que está constituida por una parte de concentración con 9 etapas teóricas, una zona de reacción con 25 platos de reacción (retención, "holdup"/platos: 0,6 m³) y una parte de separación con 4 etapas teóricas se hace funcionar con una presión en la cabeza de la columna de 40 kPa (absoluta) y una proporción de reflujo de 0,66.

10 En la zona de la columna superior directamente por encima del primer plato de reacción se dosifican continuamente 9000 kg/h de carbonato de etileno y 175 kg/h de una mezcla con el 33,3 % en peso de KOH y el 66,7 % en peso de etilenglicol (flujo 1). Entre el 8º y 9º plato de reacción se alimentan 21371 kg/h de una mezcla de vapor (flujo 3) con el 83,7 % en peso de metanol y el 16,3 % en peso de carbonato de dimetilo. Adicionalmente a esto se alimentan en el extremo inferior de la zona de reacción 7123 kg/h de una mezcla de vapor (flujo 2) con el 99,5 % en peso de metanol, el 0,41 % en peso de etilenglicol y 672 ppm de carbonato de dimetilo.

15 Un condensador parcial condensa el flujo de vapor en la cabeza de la columna (K1) a 40 °C. Se obtiene tanto 6 kg/h de destilado en forma de vapor como también 30644 kg/h de destilado líquido con una composición del 59 % en peso de metanol y el 41 % en peso de carbonato de dimetilo, que se alimenta a la columna de purificación de carbonato de dimetilo.

20 En la parte de separación directamente por encima del evaporador de fondo de la columna de transesterificación (K1) se ha instalado un dispositivo para el calentamiento intermedio (intercambiador de calor a) con una potencia calorífica de 2000 kW, que se hace funcionar con ayuda de vapor hasta un nivel de presión de 150 kPa como medio de calentamiento.

Se obtienen 7019 kg/h de producto de fondo líquido (flujo 4), que incluye principalmente etilenglicol y entre otros 477 ppm de carbonato de etileno. El evaporador de fondo se hace funcionar con vapor de calentamiento hasta un nivel de presión de 300 kPa a 102 °C.

25 La siguiente columna de purificación de carbonato de dialquilo (K2) está constituida por una parte de concentración con 28 etapas teóricas y una parte de separación con 11 etapas teóricas y se hace funcionar con una presión de 1000 kPa (absoluta) en la cabeza de la columna y una proporción de reflujo de 1,0. En la zona de la columna inferior se dosifica entre la 27ª y 28ª etapa de separación teórica continuamente los 30644 kg/h del destilado de la columna de transesterificación que contiene el 59 % en peso de metanol y el 41 % en peso de carbonato de dimetilo.

30 Un condensador parcial condensa el flujo de vapor en la cabeza de la columna (K2) a 137 °C. Se obtiene tanto 21 kg/h de destilado en forma de vapor como también 21378 kg/h de destilado líquido (flujo 3) con una composición del 84 % en peso de metanol y el 16 % en peso de carbonato de dimetilo. Según esto se descarga 10000 kW de potencia térmica, que se usa para la generación de vapor a un nivel de presión de 150 kPa.

35 Se obtienen 9245 kg/h de producto de fondo líquido (flujo 5) con una composición del 99,5 % en peso de carbonato de dimetilo y el 0,5 % en peso de metanol. El evaporador de fondo se hace funcionar con vapor de calentamiento hasta un nivel de presión de 1600 kPa a 183 °C y tiene una potencia calorífica de 10396 kW. Una parte de la cantidad de vapor obtenida en la cabeza de la columna de purificación de carbonato de dialquilo puede usarse entre otras cosas para el calentamiento previo de la alimentación a esta columna y para la evaporación del flujo de entrada (3) a la columna de transesterificación (K1). Se usan 2000 kW de energía de vapor para el calentador intermedio de la columna de transesterificación.

40 Mediante el uso de 2000 kW de la energía de condensación recuperada en la cabeza de la columna de purificación de carbonato de dialquilo en el calentador intermedio de la columna de transesterificación es necesario para el funcionamiento del evaporador de fondo en la columna de transesterificación tan sólo una potencia calorífica de 939 kW, que se facilita a través del vapor de calentamiento al nivel de presión de 300 kPa.

45 **Ejemplo 2 (comparación)**

Se usa la misma columna de destilación reactiva (K1) y la misma columna de purificación de carbonato de dialquilo (K2), tal como se describe en el ejemplo 1 de acuerdo con la invención. La columna de transesterificación (K1) se hace funcionar con una presión en la cabeza de la columna de 40 kPa (absoluta) y una proporción de reflujo de 0,66.

50 En la zona de la columna superior directamente por encima del primer plato de reacción se dosifican continuamente 9000 kg/h de carbonato de etileno y 175 kg/h de una mezcla con el 33,3 % en peso de KOH y el 66,7 % en peso de etilenglicol. Entre el 8º y 9º plato de reacción se alimentan 21371 kg/h de una mezcla de vapor con el 83,7 % en peso de metanol y el 16,3 % en peso de carbonato de dimetilo. Adicionalmente a esto se alimentan en el extremo inferior de la zona de reacción 7123 kg/h de una mezcla de vapor con el 99,5 % en peso de metanol, el 0,41 % en peso de etilenglicol y 672 ppm de carbonato de dimetilo. La proporción cuantitativa entre el metanol alimentado en total y el carbonato de etileno sigue siendo constante en comparación con el ejemplo 1.

55

Un condensador parcial condensa el flujo de vapor en la cabeza de la columna a 40 °C. Se obtiene tanto 6 kg/h de destilado en forma de vapor como también 30644 kg/h de destilado líquido con una composición del 59 % en peso de metanol y el 41 % en peso de carbonato de dimetilo, que se alimenta a otras etapas de purificación.

El calentador intermedio (a) no está en funcionamiento.

- 5 Se obtienen ahora 7019 kg/h de producto de fondo líquido (flujo 4) de la columna de transesterificación (K1), que incluye principalmente etilenglicol y entre otros 468 ppm de carbonato de etileno. El evaporador de fondo de la columna de transesterificación se hace funcionar con vapor de calentamiento hasta un nivel de presión de 300 kPa a 102 °C y requiere ahora una potencia calorífica de 2939 kW, por consiguiente una potencia calorífica en 2000 kW más alta que en el ejemplo de acuerdo con la invención.

10 **Ejemplo 3 (comparación)**

Se usa la misma columna de destilación reactiva (K1) y la misma columna de purificación de carbonato de dialquilo (K2), tal como se describe en el ejemplo 1 de acuerdo con la invención. La columna de transesterificación (K1) se hace funcionar con una presión en la cabeza de la columna de 40 kPa (absoluta) y una proporción de reflujo de 0,66.

- 15 En la zona de la columna superior directamente por encima del primer plato de reacción se dosifican continuamente 9000 kg/h de carbonato de etileno y 175 kg/h de una mezcla con el 33,3 % en peso de KOH y el 66,7 % en peso de etilenglicol. Entre el 8° y 9° plato de reacción se alimentan 21371 kg/h de una mezcla de vapor con el 83,7 % en peso de metanol y el 16,3 % en peso de carbonato de dimetilo. Adicionalmente a esto se alimentan en el extremo inferior de la zona de reacción 7123 kg/h de una mezcla de vapor con el 99,5 % en peso de metanol, el 0,41 % en peso de etilenglicol y 672 ppm de carbonato de dimetilo.

- 20 Un condensador parcial condensa el flujo de vapor en la cabeza de la columna a 40 °C. Se obtiene tanto 6 kg/h de destilado en forma de vapor como también 30644 kg/h de destilado líquido con una composición del 59 % en peso de metanol y el 41% en peso de carbonato de dimetilo, que se alimenta a otras etapas de purificación.

- 25 En el 20° plato de reacción de la columna se ha instalado un dispositivo para el calentamiento intermedio con una potencia calorífica de 2000 kW, que se hace funcionar con ayuda de vapor hasta un nivel de presión de 150 kPa como medio de calentamiento.

- 30 Se obtienen ahora 7019 kg/h de producto de fondo líquido, que incluye principalmente etilenglicol y entre otros el 1 % de carbonato de etileno. El evaporador de fondo se hace funcionar con vapor de calentamiento hasta un nivel de presión de 300 kPa a 102 °C y requiere una potencia calorífica de 939 kW. El desplazamiento de la posición del calentador intermedio en la columna de transesterificación conduce a un aumento drástico del contenido en carbonato de etileno en el producto de fondo líquido (flujo 4) de la columna de transesterificación (K1).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de carbonatos de dialquilo a partir de carbonato de alquileo cíclico y alcohol alquílico en al menos una columna de transesterificación, que contiene al menos una zona de reacción y al menos una parte de concentración, que está dispuesta por encima de la zona de reacción, una parte de separación, que está dispuesta por debajo de la zona de reacción, y al menos una columna de destilación posterior para la purificación del carbonato de dialquilo formado en la columna de transesterificación, que contiene al menos una parte de concentración en la parte superior de la columna y al menos una parte de separación en la parte inferior de la columna, **caracterizado porque**
- 10 se usa un dispositivo técnico para el calentamiento del flujo de líquido en la columna de transesterificación, siendo la temperatura T_z del medio para el calentamiento del flujo de líquido interno de la columna menor que la temperatura T_{sv} del medio con el que se hace funcionar el evaporador de fondo, y la energía del medio para el calentamiento del flujo de líquido interno de la columna se recupera parcial o totalmente en otro procedimiento de preparación químico,
- 15 estando el dispositivo técnico para el calentamiento del flujo de líquido dispuesto en la parte de separación por encima de un evaporador de fondo que pertenece a esta al menos una columna de transesterificación.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la energía en el nivel de temperatura T_z se hace disponible total o parcialmente, directa o indirectamente mediante condensación como calor de condensación.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el dispositivo técnico para el calentamiento del flujo de líquido interno de la columna está colocado dentro o fuera de la columna de transesterificación.
- 20 4. Procedimiento para la preparación de carbonato de dialquilo según las reivindicaciones 1 o 3, **caracterizado porque** la transesterificación se realiza en al menos una columna de transesterificación en presencia de un catalizador en contracorriente de modo que se introduce carbonato de alquileo en la parte superior de la columna y un alcohol alquílico que contiene carbonato de dialquilo, cuyo contenido de carbonato de dialquilo se encuentra en del 0,2 % al 30 % en peso, en la parte media o inferior de la zona de reacción de la al menos una columna de transesterificación.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** a la al menos una columna de transesterificación se alimenta otro flujo que contiene alcohol alquílico casi puro, cuyo sitio de introducción está dispuesto por debajo del sitio de introducción del flujo de alcohol alquílico que contiene carbonato de dialquilo.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado porque** la energía del medio en el nivel de temperatura T_z se obtiene durante la condensación de la mezcla de sustancias en la cabeza de la(s) columna(s) de destilación para la purificación del carbonato de dialquilo.

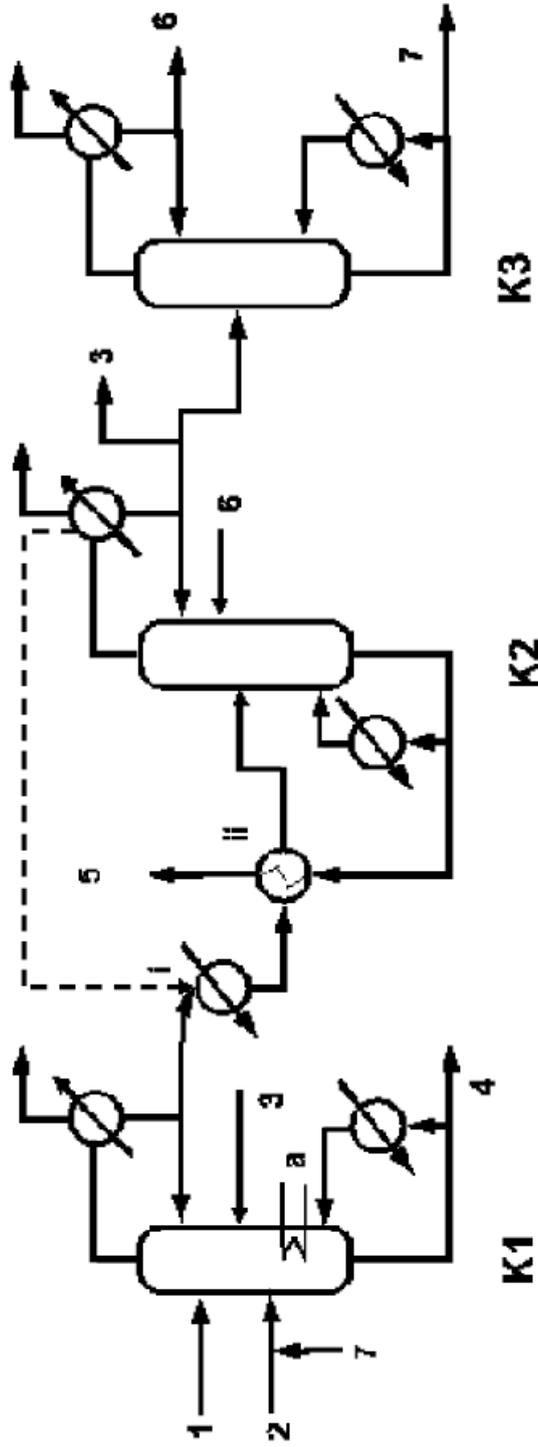


Fig. 1

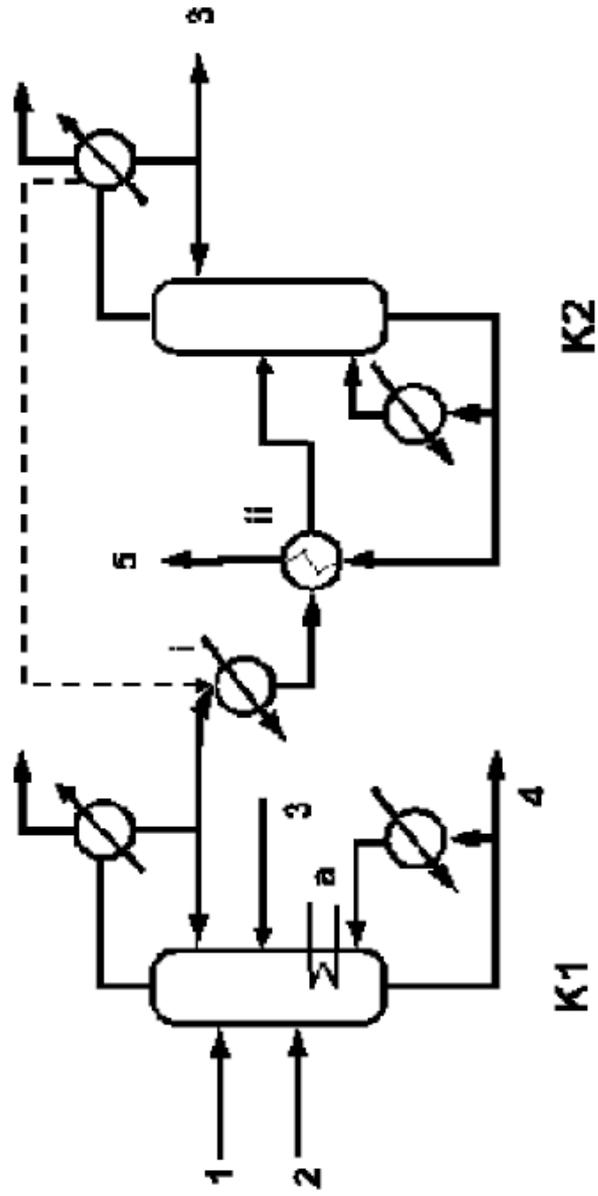


Fig. 2

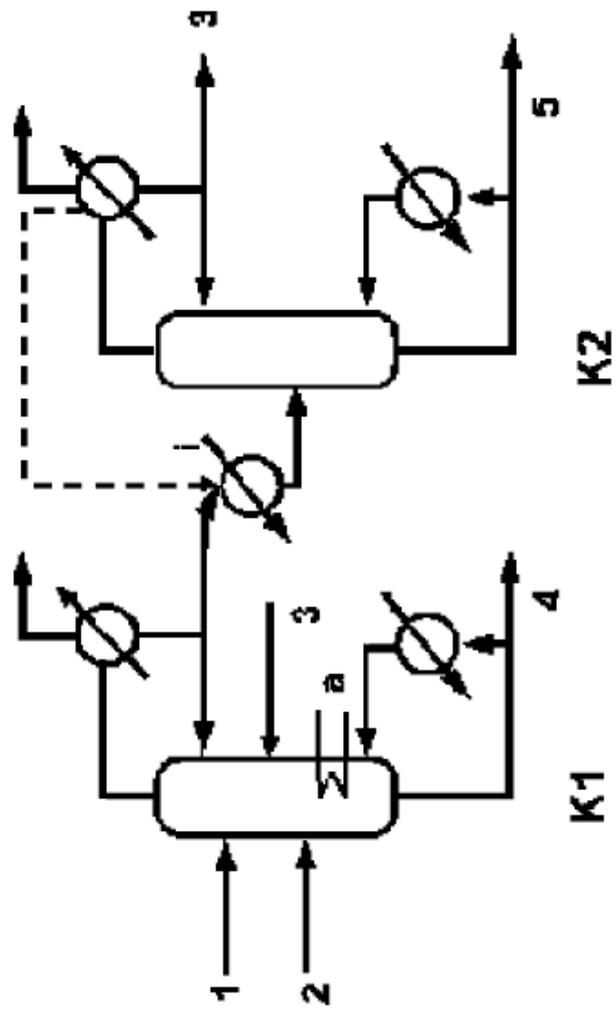


Fig. 3

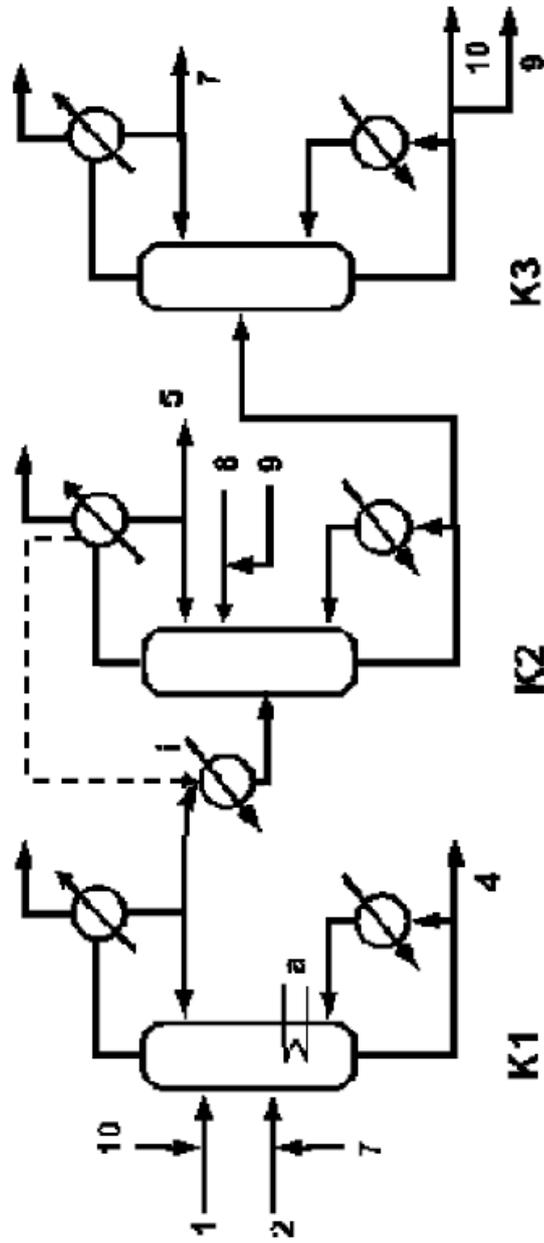


Fig.4

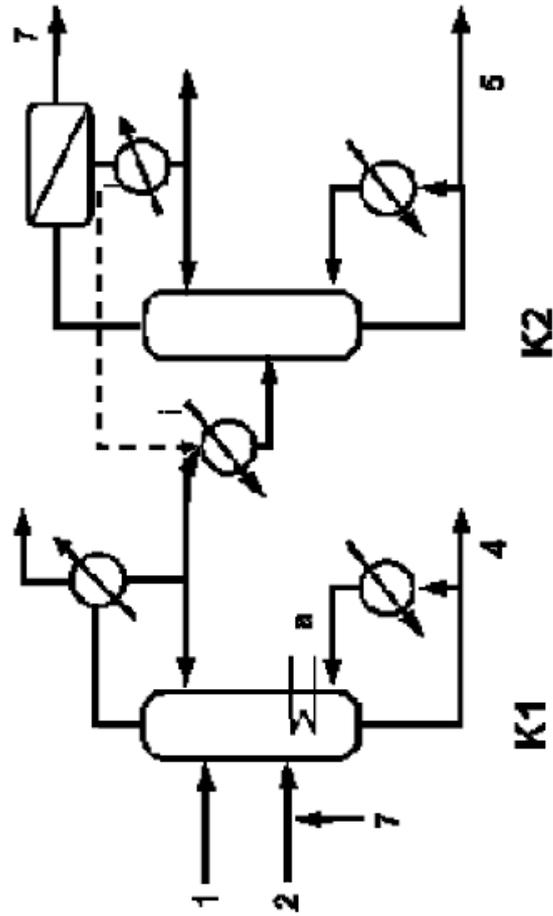


Fig. 5

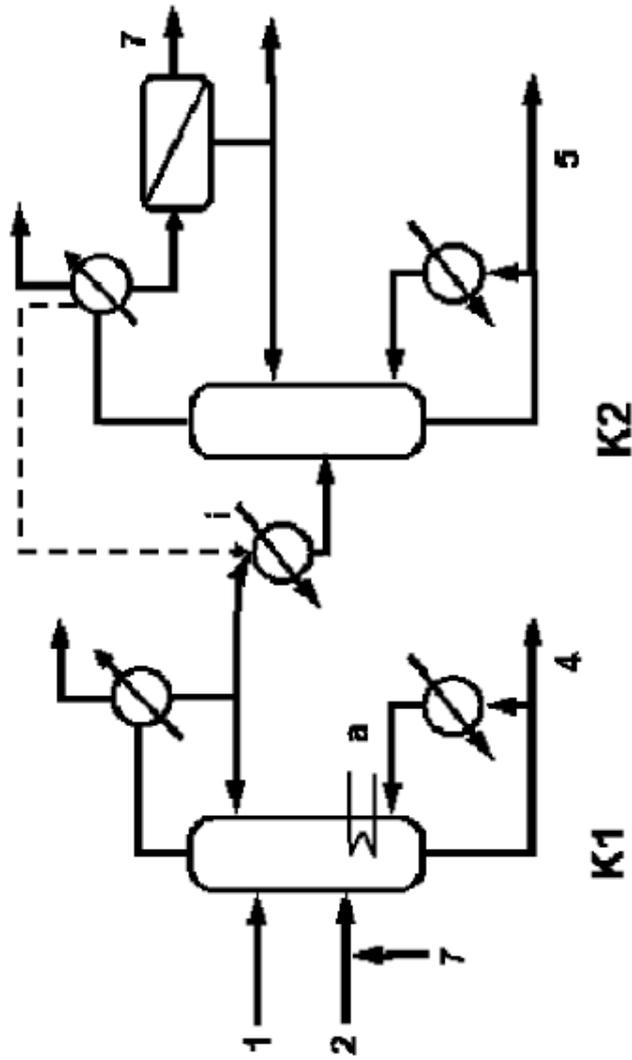


Fig. 6