

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 634**

51 Int. Cl.:

**B01D 3/14** (2006.01)  
**B01D 3/32** (2006.01)  
**C07C 68/06** (2006.01)  
**C07C 68/08** (2006.01)  
**C07C 69/96** (2006.01)  
**C07B 61/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2010 E 10190346 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 2322261**

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

30 Prioridad:

**14.11.2009 DE 102009053370**

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

**21.06.2017**

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)  
Alfred-Nobel-Strasse 10  
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 618 634 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 purificación de carbonatos de dialquilo

Es objeto de la presente invención un procedimiento especial para la purificación de carbonatos de dialquilo. En particular se refiere la presente invención a un procedimiento continuo para la purificación de una mezcla de carbonato de dialquilo / alcohol alquílico en la preparación de carbonato de dialquilo mediante transesterificación catalizada de un carbonato de alquileo cíclico (por ejemplo carbonato de etileno o propileno) con alcoholes alquílicos. Para la optimización de la rentabilidad y la eficacia energética del procedimiento se usa un dispositivo para el calentamiento intermedio del flujo de líquido interno del aparato.

La purificación de carbonato de dialquilo es de gran importancia como precursor del carbonato de diarilo debido a los altos requerimientos de su pureza para la preparación de policarbonatos cualitativamente de alta calidad por medio de transesterificación en masa fundida. Los carbonatos de dialquilo preparados a partir de transesterificación de carbonato de alquileo cíclico y alcohol alquílico pueden contener tanto componentes de alto punto de ebullición como también de bajo punto de ebullición así como restos de catalizadores como impurezas. Los componentes de alto punto de ebullición (con frecuencia designados también como compuestos de alto punto de ebullición) en el sentido de este procedimiento de purificación son aquéllos cuyo punto de ebullición se encuentra por encima del punto de ebullición del carbonato de dialquilo. Los componentes de bajo punto de ebullición (con frecuencia designados también como compuestos de bajo punto de ebullición) en el sentido de este procedimiento de purificación son aquéllos cuyo punto de ebullición se encuentra por debajo del punto de ebullición del carbonato de dialquilo. Todas estas impurezas conducen a una alteración cualitativa considerable de los carbonatos de diarilo que van a prepararse así como policarbonatos preparados a continuación a partir de esto y deben eliminarse antes del procesamiento posterior de los carbonatos de dialquilo mediante la correspondiente purificación.

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, por ejemplo, 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 hidroxí-alquilo como producto intermedio. El producto intermedio se hace reaccionar entonces en la segunda etapa de reacción con ayuda de alcohol alquílico para dar los productos: carbonato de dialquilo y alquilenglicol.

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 530 615 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. 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.

En el contexto de esta solicitud se entiende por "casi puro" también una mezcla que contiene  $\geq 99$  % de componente principal.

La columna de destilación para la purificación de la mezcla de carbonato de dialquilo-alcohol alquílico se hace funcionar con una presión más alta, 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. El carbonato de dialquilo como producto principal se obtiene en el fondo de esta columna de purificación.

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, los documentos EP 569 812 A, JP 2003-104937, WO 2007/096340, WO 2007/096343), aunque estos factores contribuyen no insignificadamente a la atractividad económica del procedimiento. Por tanto se introducen en esta invención medidas para aumentar la eficacia energética del procedimiento.

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.

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  $\text{CO}_2$  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.

5 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.

10 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.

15 El documento EP 2 239 249 A1 y el documento US 2008/0293960 A1 describen en cada caso un procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo y/o carbonatos de alquilarilo a partir de carbonatos de dialquilo y compuestos de hidroxilo aromáticos usando una columna de transesterificación. En la cabeza de la columna de transesterificación se extrae una mezcla de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico y se alimenta a una columna de destilación. La demanda de energía para el funcionamiento del evaporador de fondo de la columna de destilación es proporcionalmente alta.

20 El documento US 2009/076293 A1 describe un procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo y/o carbonatos de alquilarilo a partir de carbonatos de dialquilo y compuestos de hidroxilo aromáticos usando dos columnas de transesterificación. En la cabeza de las columnas de transesterificación se extrae una mezcla de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico y se alimenta a una columna de destilación. De acuerdo con este documento se hace posible mediante elección adecuada de la presión en la columna de destilación una integración de energía directa entre un condensador de la columna de transesterificación y el evaporador de fondo de la columna de destilación. Una integración de energía adicional puede conseguirse mediante aprovechamiento de la energía de condensación de un condensador intermedio de la columna de transesterificación para el calentamiento del flujo de alimentación de la columna de destilación.

25 Ha resultado que la destilación del flujo de producto de bajo punto de ebullición que procede de la columna de transesterificación puede realizarse según los procedimientos del estado de la técnica solo con baja eficacia de energía y de manera costosa desde el punto de vista mecánico. Un dispositivo para la reducción de la entrada de energía no se ha conocido hasta ahora.

30 Según esto existe la necesidad de proporcionar un procedimiento para la purificación de carbonatos de dialquilo, que no presente los inconvenientes mencionados anteriormente y en el que sea posible en comparación con los procedimientos conocidos mencionados anteriormente una integración de energía de manera eficaz o bien pueda conseguirse una integración de energía mejorada. Además existe la necesidad de un procedimiento para la purificación de carbonatos de dialquilo, en el que con realización mecánica a ser posible sencilla y energética favorable puedan separarse eventualmente también componentes secundarios de punto de ebullición medio como impurezas, pudiéndose entender por componentes secundarios de punto de ebullición medio aquellos cuyo punto de ebullición se encuentra entre el punto de ebullición del alcohol alquílico y el del carbonato de dialquilo.

35 El objetivo en el que se basa la invención consiste según esto en proporcionar un procedimiento para la purificación de carbonatos de dialquilo, que presente en comparación con los procedimientos conocidos un consumo de energía reducido.

Sorprendentemente se ha encontrado ahora que la purificación destilativa de carbonatos de dialquilo puede realizarse también con bajo gasto mecánico y energético, cuando se aprovecha energéticamente el calor de escape que se produce en la destilación y/o el siguiente procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo.

45 En particular puede reducirse la demanda de energía térmica hasta el nivel de temperatura  $T_{sv}$ , que se requiere para el funcionamiento del evaporador de fondo, de manera especialmente sencilla y favorable mediante el uso adicional de un dispositivo técnico para el calentamiento intermedio en la columna de destilación. La entrada de energía en este calentador intermedio procede preferentemente del siguiente procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo. De manera condicionada por la temperatura más baja del flujo másico interno 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 puede aprovecharse de manera práctica la energía térmica que se produce en otros procedimientos de preparación químicos, por ejemplo durante una condensación o durante el enfriamiento de un flujo másico a un nivel de temperatura inferior a  $T_{sv}$  y puede reducirse la cantidad de energía térmica en general de costes más altos a un nivel de temperatura mayor o igual a  $T_{sv}$ .

55 La energía térmica obtenida en otros procedimientos de preparación químicos mediante la condensación o el enfriamiento de un flujo másico 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 en los

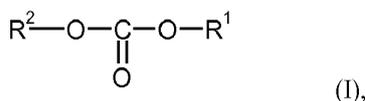
otros procedimientos de preparación químicos, calienta por medio del calentador intermedio al flujo interno de la columna de la columna de destilación para la purificación del carbonatos de dialquilo. En caso de alimentación indirecta calienta el flujo másico que va a condensarse o a enfriarse a través 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.

Por tanto es objeto de la presente invención un procedimiento para la purificación de carbonatos de dialquilo en al menos una columna de destilación 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 en la cabeza de una columna de transesterificación se extrae una mezcla de carbonato de dialquilo-alcohol alquílico y se alimenta a la columna de destilación, en el que en la columna de destilación para el procesamiento de la mezcla de carbonato de dialquilo-alcohol alquílico se usa un dispositivo técnico para el calentamiento del flujo de líquido interno de la columna, en el que se calienta el flujo de líquido interno de la columna hasta un nivel de temperatura  $T_z$ , siendo  $T_z < T_{sv}$  y siendo  $T_{sv}$  el nivel de temperatura que se requiere para el funcionamiento de un evaporador de fondo y para el calentamiento del flujo de líquido interno de la columna se obtiene energía parcial o totalmente de otro procedimiento de preparación químico. Este dispositivo técnico se coloca preferentemente en la parte de separación, de manera especialmente favorable en la mitad superior de la parte de separación de la columna.

En la columna de purificación de carbonato de dialquilo puede ahorrarse el consumo de energía térmica en el nivel de temperatura de  $T_{sv}$  en el evaporador de fondo mediante un calentamiento intermedio en la parte de separación, de manera especialmente favorable en la mitad superior de la parte de separación de la columna. La cantidad necesaria de energía térmica en el nivel de temperatura  $T_z$  para el calentador intermedio puede obtenerse de otro procedimiento de preparación químico. A este respecto se trata preferentemente de la preparación posterior de carbonato de diarilo, pudiéndose obtener la cantidad necesaria de energía térmica preferentemente del calor de condensación producido en la condensación intermedia dentro de la primera columna de reacción de la preparación de carbonato de diarilo y / o en la condensación en la cabeza de otras columnas de reacción y / u otras columnas de destilación de la preparación de carbonato de diarilo así como el sistema de condensado.

Mediante la reducción del consumo de energía térmica con el nivel de temperatura  $T_{sv}$  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)



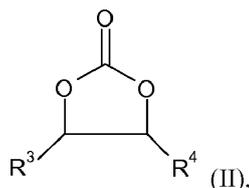
en la que  $R^1$  y  $R^2$  independientemente entre sí representan alquilo  $C_1$ - $C_{34}$  lineal o ramificado, eventualmente sustituido, preferentemente representan alquilo  $C_1$ - $C_6$ , de manera especialmente preferente representan alquilo  $C_1$ - $C_4$ . A este respecto,  $R^1$  y  $R^2$  pueden ser iguales o distintos. Preferentemente,  $R^1$  y  $R^2$  son iguales.

**Alquilo  $C_1$ - $C_4$**  en el contexto de la invención por ejemplo representa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, **alquilo  $C_1$ - $C_6$**  representa además por ejemplo n-pentilo, 1-metilbutilo, 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  $C_1$ - $C_{34}$**  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.

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

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

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



5 en la que en la fórmula  $R^3$  y  $R^4$  independientemente entre sí pueden significar hidrógeno, **alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>** sustituido o no sustituido, **alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>** sustituido o no sustituido o **arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>** 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 alqueno cíclicos se hacen reaccionar con alcoholes de forma



significando  $R^5$  un **alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>** de cadena lineal o ramificado.

10 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  
15 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 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o ácido antimónico. Preferentemente se tienen en cuenta como compuestos de los metales alcalinos los óxidos, hidróxidos, alcoholatos, acetatos, propionatos, benzoatos, carbonatos e  
20 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.

25 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.

30 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, hexahidrobenzoatos, el ciclopentadieniltalio, metilato de talio, etilato de talio, preferentemente óxido de TI-(I), hidróxido de TI-(I), carbonato de TI-(I), acetato de TI-(I), acetato de TI-(III), fluoruro de TI-(I), formiato de TI-(I), nitrato de TI-(I), naftenato de TI-(I) y metilato de TI-(I)  
35 (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 a del 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.

40 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).

45 A modo de ejemplo se mencionan los siguientes: tributilfosfina, trifenilfosfina, difenilfosfina, 1,3-bis-(difenilfosfino)propanos, trifenilarcina, trimetilarsina, tributilarsina, 1,2-bis-(difenilarcino)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.

50 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, dimetilestano, óxido de dibutilestano, dilaurato de dibutilestano, hidruro de tributilestano, cloruro de tributilestano, etilhexanoatos de estaño(II), alcóxidos de zirconio (metilo, etilo, butilo), haluros de zirconio (IV) (F, Cl, Br, Y), 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 (III) A el catión de un metal que pertenece al tercer periodo y grupo IIa, al cuarto periodo y grupo IIa, IVa-VIIIa, Ib o IIb, al quinto periodo y grupo IIa, IVa-VIIa o IVb o del sexto periodo y grupo IIa-VIa del sistema periódico de los elementos en la forma periódica corta.

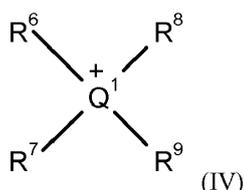
El experto deduce los metales que se tienen en cuenta para el catión A de las descripciones habituales del sistema periódico de los elementos (Mendelejew) en la forma periódica corta. De manera preferente en el caso de A se trata del catión de uno de los metales Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cu, Mn, Co, Ni, Fe, 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  $CrO_2^{++}$ .

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: 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.

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.

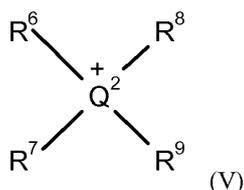
De manera preferente se tienen en cuenta como cationes B aquéllos de fórmula (IV)



en la que

Q<sup>1</sup> representa N, P, As o Sb y

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> independientemente entre sí son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> de cadena lineal o ramificado o aralkilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> y uno de los restos R<sup>6</sup>-R<sup>9</sup> puede ser también arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>. De manera especialmente preferente es B un catión de fórmula (V)



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

5 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  $C_1-C_{18}$  de cadena lineal o ramificado o aralquilo  $C_7-C_8$  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  $C_1-C_8$  o bencilo y uno de los restos  $R^{26}$  a  $R^{29}$  puede ser también fenilo.

10 Alquilo  $C_1-C_{18}$  de cadena lineal o ramificado es por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, hexilo, octilo, dodecilo, hexadecilo u octadecilo. El alquilo preferente tiene 1-12 átomos de C, el alquilo especialmente preferente tiene 1-8 átomos de C.

Aralquilo  $C_7-C_{12}$  es por ejemplo bencilo, feniletilo, fenilpropilo, naftilmetilo o naftiletilo; el aralquilo preferente es bencilo o feniletilo, el aralquilo muy especialmente preferente es bencilo.

Arilo  $C_6-C_{12}$  es por ejemplo fenilo, naftilo o bifenilo, preferentemente fenilo.

15 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.

20 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.

25 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:

30 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.

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

35 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 indicada no considera la reconducción de compuesto de carbonato de alquileo cíclico o alcohol en la columna de transesterificación a través de uno o varios condensadores de cabeza (véase en b)) o uno o varios evaporadores de fondo eventualmente existentes.

45 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.

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.

- 5 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.

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. Cualquiera de las dos secciones presenta independientemente entre sí preferentemente en cada caso de 0 a 30, preferentemente de 0,1 a 30 etapas teóricas.

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

15 La columna de transesterificación puede estar equipada adicionalmente de manera preferente con uno o varios evaporadores de fondo. En la realización de la columna de transesterificación con una parte de separación se usa de manera preferente adicionalmente 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. En el caso de una forma de realización sin parte de separación se evapora total o parcialmente el líquido que sale de la zona de reacción en un evaporador de fondo eventualmente usado y se reconduce total o parcialmente de nuevo a la columna de transesterificación.

20 La o las partes de concentración pueden estar alojadas en formas de realización preferentes junto con la o las partes de reacción y eventualmente 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 alquileno o alquilenglicol.

25 Por debajo de la zona de reacción y de una parte de separación eventualmente existente se obtiene una mezcla que contiene alquilenglicol, carbonato de alquileno en exceso o que no ha reaccionado, alcohol alquílico, carbonato de dialquilo, catalizadores de transesterificación y compuestos de alto punto de ebullición que se producen durante la reacción o contenidos ya en los productos de partida. Con el uso de una parte de separación 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.

45 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 que va a usarse eventualmente y de la o las partes de concentración puede realizarse por el experto.

55 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 solo 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 500 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.

5 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.

10 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).

15 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.

20 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 presión de la(s) columna(s) de transesterificación. La presión de funcionamiento de la columna de destilación se encuentra en el intervalo de 100 kPa a 5000 kPa, preferentemente entre 200 kPa y 2000 kPa. En el fondo de la columna de destilación se extrae el carbonato de dialquilo casi puro y en la cabeza una mezcla de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico. Esta mezcla se alimenta a la o las columnas de transesterificación total o parcialmente. Si el procedimiento para la preparación de carbonato de dialquilo se acopla con un procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo que se forma mediante transesterificación de este carbonato de dialquilo con un compuesto de hidroxilo aromático, entonces puede alimentarse una parte de la mezcla de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico, que se extrae en la cabeza de la columna de destilación, a una correspondiente etapa de procesamiento para alcohol alquílico y carbonato de dialquilo en la etapa de procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo.

30 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).

35 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 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.

45 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 correspondiente para la presión de funcionamiento de esta columna, entonces se obtiene como destilado una mezcla con composición casi azeotrópica y como producto de fondo carbonato de dialquilo casi puro. La mezcla azeotrópica así obtenida se alimenta a otra columna de destilación (columna de alcohol alquílico). Ésta funciona a una presión de funcionamiento más baja en comparación con la columna de carbonato de dialquilo. Debido a ello se desplaza la posición del azeótropo hacia contenidos en alcohol 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.

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.

5 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.

10 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.

20 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.

30 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.

45 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.

50 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. Para permitir de manera eficaz una integración de calor con condensadores de la etapa de carbonato de diarilo, se seleccionan aquellos condensadores de la etapa de carbonato de diarilo en los que se condensan vapores a una temperatura elevada en de 1 °C a 100 °C, preferentemente de 2 °C a 50 °C y de manera especialmente preferente de 5 °C a 40 °C.

En una forma de realización especialmente preferente se obtiene energía térmica de las etapas de procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo:

- 55
- i. condensador intermedio de la primera columna de reacción del procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo
  - ii. condensador de cabeza de la segunda columna de reacción del procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo

iii. condensador de cabeza de la columna de flujo lateral o bien condensador en el flujo lateral de la primera columna de destilación para la purificación del carbonato de diarilo en el procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo

5 iv. condensador para el flujo lateral de la segunda columna de ebullición intermedia del procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo

El calor de condensación obtenido preferentemente con el o los condensadores mencionados en i.- iv. de la etapa de carbonato de diarilo puede usarse a este respecto por ejemplo total o parcialmente por medio de un intercambiador de calor para el calentamiento de una o varias secciones de columna de la columna de destilación para la purificación del carbonato de dialquilo. En formas de realización preferentes se usa el calor de condensación del o de los condensadores mencionados en i.- iv. de la etapa de carbonato de diarilo total o parcialmente por medio de un calentador intermedio para el calentamiento del flujo de líquido interno de columna en la o las columnas de destilación de la etapa de procedimiento para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico.

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

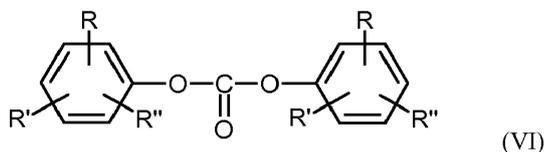
En la forma de realización que se encuentra en el interior preferente, el calentador intermedio de la columna de destilación para la purificación del carbonato de dialquilo presenta preferentemente una longitud de 100 a 10000 mm y la proporción del diámetro del calentador intermedio con respecto al diámetro de la columna se encuentra preferentemente en de 0,1 a 1. Además, el calentador intermedio presenta preferentemente una superficie de transferencia de calor de 1 a 5000 m<sup>2</sup>.

Las 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.

30 Mediante el uso del calor de condensación del o de los condensadores expuestos en i. - iv. de la etapa de carbonato de diarilo puede realizarse la separación del alcohol alquílico del carbonato de alquilo en exceso con consumo de energía claramente reducido. La potencia de enfriamiento en la etapa de carbonato de diarilo puede reducirse a este respecto de manera igual. Una ventaja esencial del procedimiento de acuerdo con la invención con respecto al procedimiento de acuerdo con el estado de la técnica se encuentra por tanto en la clara reducción del consumo de energía en la preparación de carbonatos de dialquilo, carbonatos de diarilo o bien carbonatos de alquilarilo. Al mismo tiempo puede realizarse el procedimiento con gasto mecánico sencillo, dado que debido al uso de disposiciones de columna no es necesaria ninguna disposición de reactor complicada con varias zonas de reacción separadas y conectadas en serie.

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



en la que R, R' y R'' representan independientemente entre sí H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>34</sub> lineal o ramificado, eventualmente sustituido, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de manera especialmente preferente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>34</sub>, preferentemente alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de manera especialmente preferente alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>34</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>34</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>34</sub> o un resto halógeno, preferentemente un resto cloro y R, R' y R'' pueden ser iguales o distintos en los dos lados de la fórmula (VI). R puede significar también -COO-R''', pudiendo ser R''' H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>34</sub> eventualmente ramificado, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de manera especialmente preferente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>34</sub>, preferentemente alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de manera especialmente preferente alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>34</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>34</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>34</sub>. Preferentemente, R, R' y R'' son iguales en los dos lados de fórmula (VI). De manera muy especialmente preferente R, R' y R'' representan H.

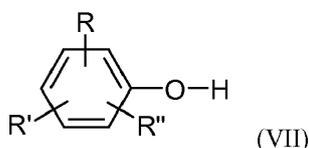
Los carbonatos de diarilo de fórmula general (VI) son por ejemplo: carbonato de difenilo, carbonatos de metilfenilfenilo y carbonatos de di-(metilfenilo), también como mezcla, pudiendo ser arbitraria la posición del grupo

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

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

Se prefiere especialmente carbonato de difenilo.

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



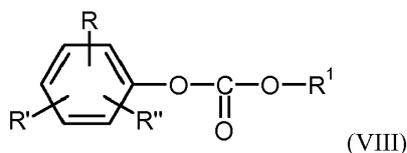
en la que R, R' y R'' independientemente entre sí pueden tener el significado mencionado para la fórmula general (VI).

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

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

Se prefiere especialmente fenol.

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



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

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

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

**Alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>** representa en el contexto de la invención por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, **alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>** representa además por ejemplo n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, neo-pentilo, 1-etilpropilo, ciclohexilo, ciclopentilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo, **alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>34</sub>** 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.

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

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

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

Se muestra que, en una forma de realización especialmente preferente, un procedimiento para la preparación de al menos un carbonato de diarilo a partir de al menos un carbonato de dialquilo y al menos un compuesto de hidroxilo aromático, en el que

(a) se hacen reaccionar el o los carbonatos de dialquilo en presencia al menos de un catalizador de transesterificación con el o los compuestos de hidroxilo aromáticos en una primera columna de reacción (preparación de carbonato de diarilo) que contiene al menos una parte de concentración en la parte superior de la columna y al menos una zona de reacción por debajo de la parte de concentración, que presenta al menos dos secciones,

(b) se alimenta el producto de fondo de la primera columna de reacción (preparación de carbonato de diarilo) al menos a otra columna de reacción que contiene al menos una parte de concentración en la parte superior de la columna y al menos una zona de reacción por debajo de la parte de concentración y en ésta se hace reaccionar posteriormente,

(c) el carbonato de dialquilo que no ha reaccionado en las columnas de reacción de las etapas (a) y/o (b) o formado durante la reacción se separa total o parcialmente en al menos otra etapa de procedimiento que contiene al menos una columna de destilación del alcohol alquílico formado durante la reacción,

(d) el vapor que contiene compuesto(s) de hidroxilo aromático(s) extraídos en la cabeza al menos de una columna de reacción de (b) eventualmente tras condensación en al menos un condensador se alimenta total o parcialmente al menos a otra etapa de procedimiento que contiene al menos una columna de destilación, separándose compuestos cuyo punto de ebullición se encuentra entre el del carbonato de dialquilo y el del carbonato de alquilarilo formado durante la preparación del carbonato de diarilo,

(e) el producto de fondo obtenido en la columna de reacción o las otras columnas de reacción de la etapa (b), que contiene carbonato de diarilo se alimenta al menos a otra etapa de procedimiento para la purificación en al menos una columna de destilación 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,

(f) como producto de fondo de al menos una columna de destilación de carbonato de diarilo de la etapa de procedimiento (e) se obtiene un flujo que contiene catalizador, que se reconduce total o parcialmente eventualmente tras purificación posterior de nuevo al procedimiento, preferentemente en la etapa de procedimiento (a).

(g) de al menos una columna de destilación de carbonato de diarilo de la etapa de procedimiento (e) se obtiene un flujo que contiene compuesto(s) de hidroxilo aromático(s) y carbonato de alquilarilo, que se reconduce total o parcialmente de nuevo al procedimiento, preferentemente en la etapa de procedimiento (a) o (b), y

5 (h) de al menos una columna de destilación de carbonato de diarilo de la etapa de procedimiento (e) se descargan conjuntamente o de manera separada uno de otro compuestos con un punto de ebullición por encima del punto de ebullición del carbonato de diarilo y compuestos, cuyo punto de ebullición se encuentra entre el del carbonato de dialquilo y el del carbonato de alquilarilo formado durante la preparación del carbonato de diarilo, total o parcialmente del procedimiento,

10 y en el que al menos una de las columnas de reacción (preparación de carbonato de diarilo) seleccionadas de la primera columna de reacción o de la o las otras columnas de reacción está equipada con uno o varios condensadores y el calor de condensación obtenido mediante condensación en estos condensadores se reconduce directa o indirectamente, total o parcialmente de nuevo al procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo, permite tanto un procesamiento de flujos de producto y de residuos como también una integración eficaz de energía.

15 La descarga descrita en (h) puede realizarse preferentemente como flujo lateral líquido de la parte de concentración al menos de una columna de destilación de carbonato de diarilo y/o de un flujo parcial del destilado de esta columna.

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

El procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo se realiza en al menos dos columnas de reacción.

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

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

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

50 Tras pasar la(s) zona(s) de reacción se extrae el alcohol alquílico formado durante la reacción, tras recorrer la o las partes de concentración, en la cabeza de la primera columna de reacción (preparación de carbonato de diarilo). En caso del alcohol alquílico formado durante la reacción se trata en el contexto de la invención del alcohol que se libera en la transesterificación, preferentemente R<sup>1</sup>-OH o R<sup>1</sup>-OH, teniendo R<sup>1</sup> y R<sup>1</sup> el significado mencionado para la fórmula general (I). El flujo extraído en la cabeza de la primera columna de reacción contiene en general de manera adicional al alcohol alquílico formado durante la reacción aún carbonato de dialquilo en exceso o que no ha reaccionado y compuestos secundarios volátiles, tales como por ejemplo dióxido de carbono o dialquiléter. Debido a  
55 la o las partes de concentración existentes, este flujo contiene cantidades únicamente bajas de componentes de punto de ebullición superior, tal como por ejemplo el compuesto de hidroxilo aromático. La parte de concentración sirve para la separación de los componentes de punto de ebullición superior evaporados conjuntamente en la zona

de reacción, tales como por ejemplo el compuesto de hidroxilo aromático o carbonato de alquilarilo de los alcoholes de reacción volátiles o carbonatos de dialquilo. Esto tiene la ventaja de que la separación de los alcoholes alquílicos formados durante la reacción de los carbonatos de dialquilo puede realizarse a un nivel de temperatura bajo.

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

En formas de realización preferentes, la primera columna de reacción (preparación de carbonato de diarilo) presenta por debajo de una zona de reacción al menos una parte de separación.

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

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

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

30 En otra forma de realización preferente del procedimiento, el condensador intermedio no se integra en la primera columna de reacción (preparación de carbonato de diarilo) sino que se realiza como condensador intermedio separado fuera de la primera columna de reacción.

35 En otra forma de realización preferente del procedimiento no se integran el condensador intermedio y la sección superior de la parte de concentración en la columna de reacción (preparación de carbonato de diarilo) sino que se alojan por separado fuera de la primera columna de reacción.

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

45 En todas las secciones de la primera columna de reacción (preparación de carbonato de diarilo), es decir tanto en la parte de concentración y/o eventualmente la parte de separación y/o 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.

5 Como alternativa son adecuados también platos de columna, tales como por ejemplo platos tamizadores, de campana, de válvula, de túnel. En la o las zonas de reacción de la columna de reacción (preparación de carbonato de diarilo) 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 que va a usarse eventualmente y de la o las partes de concentración puede realizarse por el experto.

15 La temperatura de la(s) zona(s) de reacción se encuentra preferentemente en el intervalo de 100 °C a 300 °C, de manera especialmente preferente de 120 °C a 250 °C, de manera muy especialmente preferente de 150 °C a 240 °C. En formas de realización preferentes se ajusta en la zona de reacción una temperatura de reacción óptima por un lado mediante la elección de las condiciones de funcionamiento y por otro lado mediante alimentación de calor adicional en la zona de uno o varios platos de reacción. La alimentación de calor en los platos de reacción puede realizarse a este respecto o bien mediante intercambiadores de calor o a través de platos de reacción con posibilidad para la entrada de calor. Es ventajoso realizar la transesterificación no solo a presión normal, sino también a presión elevada o reducida. La presión de la zona de reacción se encuentra por tanto preferentemente en el intervalo de 50 kPa a 2.000 kPa (absolutos), de manera especialmente preferente de 80 kPa a 1.500 kPa (absolutos), de manera muy especialmente preferente de 90 kPa a 1.000 kPa (absolutos).

25 Para las etapas de reacción que se producen en la primera columna de reacción (preparación de carbonato de diarilo) pueden usarse catalizadores de transesterificación conocidos por la bibliografía. Estos son catalizadores de transesterificación conocidos por la bibliografía para transesterificación de carbonato de dialquilo-fenol, tales como  $\text{AlX}_3$ ,  $\text{TiX}_3$ ,  $\text{UX}_4$ ,  $\text{TiX}_4$ ,  $\text{VOX}_3$ ,  $\text{VX}_5$ ,  $\text{ZnX}_2$ ,  $\text{FeX}_3$ ,  $\text{PbX}_2$  y  $\text{SnX}_4$ , en los que X representa restos halógeno, acetoxilo, alcoxilo o ariloxilo (documento DE-OS 2 58 412). Los catalizadores que pueden usarse especialmente preferentes son compuestos metálicos tales como  $\text{AlX}_3$ ,  $\text{TiX}_4$ ,  $\text{PbX}_2$  y  $\text{SnX}_4$ , tales como por ejemplo tetracloruro de titanio, tetrametóxido de titanio, tetrafenóxido de titanio, tetraetóxido de titanio, tetraisopropilato de titanio, tetradodecilo de titanio, tetraisooctilato de estaño y triisopropilato de aluminio. Se prefieren muy especialmente compuestos metálicos  $\text{TiX}_4$ . Los compuestos metálicos mencionados se usan preferentemente en cantidades del 0,001 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,005 % al 5 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,01 % al 5 % en peso, con respecto al peso de la mezcla de reacción que va a reaccionar.

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

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

55  $\text{X-R}_2\text{Sn-O-R}_2\text{Sn-Y}$ ,

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

Como otros catalizadores que pueden usarse se tienen en cuenta compuestos de plomo, eventualmente junto con triorganofosfanos, un compuesto quelato o un haluro de metal alcalino, por ejemplo  $\text{Pb(OH)}_2\text{-2PbCO}_3$ ,  $\text{Pb(OCO-}$

5  $\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{OCO-CH}_3)_2$  -  $2\text{LiCl}$ ,  $\text{Pb}(\text{OCO-CH}_3)_2 \cdot 2\text{PPh}_3$  en cantidades de 0,001 mol a 1 mol, preferentemente de 0,005 mol a 0,25 mol por mol de carbonato de dialquilo (documentos JP 57/176932, JP 01/093580), así como otros compuestos de plomo(II) y plomo(IV), tales como  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ , tetróxido de plomo, plumbito y plumbato (documento JP 01/093560), acetato de hierro(III) (documento JP 61/1 72 852), además sales de cobre y/o complejos metálicos, por ejemplo de álcali, zinc, titanio y hierro (documento JP 89/005588).

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

10 Los catalizadores preferentes para el procedimiento son los compuestos metálicos mencionados anteriormente  $\text{AlX}_3$ ,  $\text{TiX}_3$ ,  $\text{UX}_4$ ,  $\text{TiX}_4$ ,  $\text{VOX}_3$ ,  $\text{VX}_5$ ,  $\text{ZnX}_2$ ,  $\text{FeX}_3$ ,  $\text{PbX}_2$  y  $\text{SnX}_4$ . Se prefieren especialmente  $\text{AlX}_3$ ,  $\text{TiX}_4$ ,  $\text{PbX}_2$  y  $\text{SnX}_4$ , de los cuales se mencionan a modo de ejemplo tetracloruro de titanio, tetrametóxido de titanio, tetrafenóxido de titanio, tetraetóxido de titanio, tetraisopropilato de titanio, tetradodecilato de titanio, tetraisoocilato de estaño y triisopropilato de aluminio. Se prefieren muy especialmente compuestos metálicos  $\text{TiX}_4$ . Se prefieren en particular tetrametóxido de titanio, tetrafenóxido de titanio y tetraetóxido de titanio.

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

20 La energía necesaria para la reacción en la primera columna de reacción (preparación de carbonato de diarilo) puede generarse por un lado por medio de dispositivos que se encuentran en el interior o en el exterior, tales como por ejemplo intercambiadores de calor, evaporadores y/o platos de columnas que pueden calentarse, y/o por otro lado puede introducirse tanto con el flujo líquido que contiene el(los) compuesto(s) de hidroxilo aromático(s) como con el flujo dosificado en forma de gas que contiene carbonato de dialquilo. En particular en el área de la(s) zona(s) de reacción puede realizarse una adición de calor de esta manera. Preferentemente se alimenta este calor en el área de la(s) zona(s) de reacción total o parcialmente por medio de evaporadores o platos de columna que pueden calentarse. Es especialmente ventajoso introducir la energía necesaria para la reacción en la primera columna de reacción al menos parcialmente tanto con el flujo líquido que contiene el(los) compuesto(s) de hidroxilo aromático(s) como con el flujo dosificado en forma de gas que contiene carbonato de dialquilo en la primera columna de reacción y adicionalmente mediante intercambiadores de calor que se encuentran en el interior y/o en el exterior.

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

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

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

45 50 En la cabeza de la segunda columna de reacción se separan el compuesto de hidroxilo aromático que no ha reaccionado, carbonato de dialquilo, alcohol alquílico, compuestos secundarios de punto de ebullición medio (tales como por ejemplo alquilariléteres) y en medida reducida compuestos secundarios volátiles. En el contexto de la invención ha de entenderse por compuestos secundarios de punto de ebullición medio aquéllos con un punto de ebullición por debajo del punto de ebullición del carbonato de alquilarilo y por encima del punto de ebullición del carbonato de dialquilo. Tales compuestos secundarios de punto de ebullición medio son por ejemplo alquilariléteres, tales como por ejemplo anisol o fenetol. Los compuestos secundarios de punto de ebullición medio separados en la segunda columna de reacción pueden producirse en la primera y/o segunda columna de reacción durante la reacción o se han incluido ya mediante los productos de partida en el procedimiento.

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

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

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

20 La segunda columna de reacción (preparación de carbonato de diarilo) puede estar dotada además preferentemente de uno o varios evaporadores de fondo.

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

30 La segunda columna de reacción (preparación de carbonato de diarilo) está dotada de uno o varios condensadores. Preferentemente se trata a este respecto de uno o varios condensadores en la cabeza de la segunda columna de reacción (condensador(es) de cabeza). De manera especialmente preferente se usa una cascada de condensadores de cabeza.

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

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

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

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

55 En todas las secciones de la segunda columna de reacción (preparación de carbonato de diarilo), es decir tanto en la parte de concentración y eventualmente la parte de separación como también 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, 4<sup>ª</sup> 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.
- Como alternativa son adecuados también platos de columna, tales como por ejemplo platos tamizadores, de campana, de válvula, de túnel. En la o las zonas de reacción de la segunda columna de reacción (preparación de carbonato de diarilo) se prefieren especialmente apilamientos de cuerpos llenadores o empaquetaduras estructuradas. El número de platos teórico de la zona de reacción asciende preferentemente a de 3 a 50, de manera especialmente preferente de 10 a 50 y de manera muy especialmente preferente de 10 a 40.
- El diseño más exacto de la(s) zona(s) de reacción, de la parte de separación que va a usarse eventualmente y de la o las partes de concentración puede realizarse por el experto.
- La temperatura de la(s) zona(s) de reacción se encuentra preferentemente en el intervalo de 100 °C a 300 °C, de manera especialmente preferente de 120 °C a 250 °C, de manera muy especialmente preferente de 180 °C a 250 °C.
- En formas de realización especiales se ajusta en la zona de reacción una temperatura de reacción óptima por un lado mediante la elección de las condiciones de funcionamiento y por otro lado mediante alimentación de calor adicional en la zona de uno o varios platos de reacción. La alimentación de calor en los platos de reacción puede realizarse a este respecto o bien mediante intercambiadores de calor o a través de platos de reacción con posibilidad para la entrada de calor. Es ventajoso realizar la transesterificación no solo a presión normal, sino también a presión elevada o reducida, preferentemente a presión reducida. La presión de la segunda columna de reacción (preparación de carbonato de diarilo) se encuentra, por tanto, preferentemente en el intervalo de 5 kPa a 2.000 kPa (absolutos), de manera especialmente preferente de 10 kPa a 1.000 kPa (absolutos), de manera muy especialmente preferente de 10 kPa a 200 kPa (absolutos).
- Para las etapas de reacción que se producen en la segunda columna de reacción (preparación de carbonato de diarilo) pueden usarse los catalizadores de transesterificación mencionados ya anteriormente para la transesterificación en la primera columna de reacción. En una forma de realización preferente se usan en la primera y segunda columna de reacción catalizadores idénticos.
- El catalizador se introduce preferentemente junto con el producto de fondo de la primera columna de reacción (preparación de carbonato de diarilo) en forma disuelta o suspendida en la segunda columna de reacción. Como alternativa puede dosificarse el catalizador también por separado, por ejemplo, en un alcohol que corresponde al alcohol alquílico o un disolvente inerte adecuado. En el caso del uso de catalizadores heterogéneos pueden usarse éstos en mezcla con los cuerpos llenadores mencionados, en forma adecuada en lugar de cuerpos llenadores o como apilamiento sobre platos de columna posiblemente incorporados.
- La energía necesaria para la reacción en la segunda columna de reacción puede generarse por un lado por medio de dispositivos que se encuentran en el interior o en el exterior, tales como por ejemplo intercambiadores de calor, evaporadores y/o platos de columnas que pueden calentarse, y/o por otro lado puede introducirse tanto con el flujo líquido que contiene el(los) compuesto(s) de hidroxilo aromático(s). Preferentemente se alimenta este calor en el área de la(s) zona(s) de reacción total o parcialmente por medio de evaporadores.
- A la segunda columna de reacción pueden conectarse una o varias otras columnas de reacción. Para tales otras columnas de reacción se aplican las condiciones e intervalos de parámetros mencionados anteriormente para la segunda columna de reacción, no debiendo ser idénticos las condiciones y parámetros de otras columnas de reacción, sin embargo, a aquellos en la segunda columna de reacción, sino que se diferencien preferentemente dentro del contexto mencionado anteriormente de las condiciones e intervalos de parámetros de aquellos en la segunda columna de reacción. Preferentemente se hace funcionar una columna de reacción adicional a la segunda columna de reacción por ejemplo con presión más baja que la segunda columna de reacción; también la proporción de reflujo y la temperatura de fondo pueden estar modificadas con respecto a aquellas en la segunda columna de reacción. En una forma de realización preferente se conecta en el procedimiento a la primera columna de reacción únicamente otra columna de reacción, es decir la segunda columna de reacción mencionada anteriormente. A las columnas de reacción pueden conectarse sin embargo otras columnas para la purificación y la separación de los componentes de los flujos extraídos. Tales columnas para la purificación y separación de los componentes no se entienden en el contexto de la invención como columnas de reacción en el sentido de la invención.
- En el procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo, durante la transesterificación y/o desproporcionamiento en la primera columna de reacción (preparación de carbonato de diarilo) y/o la o las otras columnas de reacción se producen flujos que contienen alcohol alquílico formado durante la reacción así como carbonato de dialquilo que no ha reaccionado o formado durante la reacción y se extraen en mezcla

preferentemente en uno o varios flujos en mezcla. Este carbonato de dialquilo que no ha reaccionado en las columnas de reacción o formado durante la reacción se separa total o parcialmente en al menos otra etapa de procedimiento que contiene al menos una columna de destilación del alcohol alquílico formado durante la reacción. Preferentemente se extrae al menos un flujo que contiene carbonato de dialquilo que no ha reaccionado o formado durante la reacción y alcohol alquílico formado durante la reacción en la cabeza de la primera columna de reacción (preparación de carbonato de diarilo) y se alimenta para la separación al menos a otra etapa de procedimiento que contiene al menos una columna de destilación.

Preferentemente, la mezcla de vapor extraída en la cabeza de la primera columna de reacción (preparación de carbonato de diarilo) que contiene carbonato de dialquilo y alcohol alquílico formado durante la reacción se alimenta tras la condensación en la cabeza de la primera columna de reacción total o parcialmente al menos a otra etapa de procedimiento que contiene al menos una columna de destilación para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico, a continuación denominada(s) como columna(s) de separación-destilación. De manera especialmente preferente se alimenta el carbonato de dialquilo separado a este respecto eventualmente tras purificación posterior de nuevo a la primera columna de reacción.

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

La separación del carbonato de dialquilo y del alcohol alquílico se realiza de una manera análoga descrita anteriormente para la etapa de carbonato de dialquilo. El vapor que contiene compuesto(s) de hidroxilo aromático(s) extraído en la cabeza al menos de una columna de reacción (preparación de carbonato de diarilo) de (b) eventualmente tras condensación en al menos un condensador se alimenta total o parcialmente al menos a otra etapa de procedimiento que contiene al menos una columna de destilación, separándose compuestos, cuyo punto de ebullición se encuentra entre el del carbonato de dialquilo y el del carbonato de alquilarilo formado durante la preparación del carbonato de diarilo (a continuación denominados también compuestos secundarios de punto de ebullición medio). La(s) columna(s) de destilación usada(s) en esta etapa de procedimiento para la separación de compuestos, cuyo punto de ebullición se encuentra entre el del carbonato de dialquilo y el del carbonato de alquilarilo formado durante la preparación del carbonato de diarilo, se designan a continuación también como columnas de destilación de ebullición intermedia.

En una forma de realización preferente del procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo, el vapor que contiene compuesto(s) de hidroxilo aromático(s) extraído en la cabeza al menos de una columna de reacción de (b) eventualmente tras condensación en al menos un condensador se alimenta al menos a otra etapa de procedimiento que contiene al menos dos columnas de destilación de ebullición intermedia, alimentándose el producto de fondo de la primera columna de destilación de ebullición intermedia a una segunda columna de destilación de ebullición intermedia.

Preferentemente se alimenta(n) de nuevo a la primera columna de reacción el(los) compuesto(s) de hidroxilo aromático(s) obtenido(s) a partir de la o las etapas de procedimiento para la separación de compuestos, cuyo punto de ebullición se encuentra entre el del carbonato de dialquilo y el del carbonato de alquilarilo formado durante la preparación del carbonato de diarilo, del vapor que contiene compuesto(s) de hidroxilo aromático(s) extraído total o parcialmente en la cabeza al menos de una columna de reacción de (b) eventualmente tras condensación en al menos un condensador. A este respecto se extrae(n) el(los) compuesto(s) de hidroxilo aromático(s) obtenido(s) tras la separación preferentemente de una primera y única columna de destilación de ebullición intermedia como producto de fondo o de una segunda u otra columna de destilación de ebullición intermedia como flujo lateral o producto de fondo.

Preferentemente a este respecto, el producto extraído en la cabeza de la primera columna de destilación de ebullición intermedia contiene carbonato de dialquilo y se alimenta total o parcialmente a la etapa de procedimiento (c) que contiene al menos una columna de separación-destilación para la separación del alcohol alquílico.

En una forma de realización preferente se separan en la primera columna de destilación de ebullición intermedia alcohol alquílico, carbonato de dialquilo y eventualmente una parte de los componentes secundarios de punto de ebullición medio como producto de cabeza. En este caso dispone ésta preferentemente de una parte de concentración con de 5 a 40 etapas teóricas para la concentración del alcohol alquílico y del carbonato de dialquilo y una parte de separación con de 5 a 40 etapas teóricas para la concentración de los compuestos secundarios de punto de ebullición medio. El presión de funcionamiento se encuentra preferentemente entre 5 y 300 kPa absolutos, de manera especialmente preferente entre 10 y 200 kPa absolutos y de manera muy especialmente preferente entre 50 y 150 kPa absolutos. La proporción de reflujo asciende a preferentemente de 0,1 a 10, de manera especialmente preferente de 0,5 a 5 y de manera muy especialmente preferente de 0,5 a 2.

En el caso de la forma de realización preferente mencionada anteriormente de la primera columna de destilación de ebullición intermedia se extrae el compuesto de hidroxilo aromático como producto de fondo o flujo lateral, de manera especialmente preferente como flujo lateral, compuestos secundarios de punto de ebullición medio con un punto de ebullición por encima del compuesto de hidroxilo aromático en el fondo y compuestos secundarios de punto

- de ebullición medio con un punto de ebullición por debajo del compuesto de hidroxilo aromático como destilado. En el caso de esta realización preferente dispone la columna preferentemente de una parte de concentración con al menos una sección y una potencia de separación de 5 a 40 etapas teóricas, una parte de separación con preferentemente al menos una, de manera especialmente preferente con al menos 2 secciones con una potencia de separación de 5 a 60 etapas teóricas. La presión de funcionamiento se encuentra preferentemente entre 5 y 300 kPa absolutos, de manera especialmente preferente entre 10 y 200 kPa absolutos y de manera muy especialmente preferente entre 50 y 150 kPa absolutos. La proporción de reflujo asciende a preferentemente de 1 a 1000, de manera especialmente preferente de 10 a 500 y de manera muy especialmente preferente de 50 a 200.
- En el caso de una forma de realización especialmente preferente de la segunda columna de destilación de ebullición intermedia se extrae el compuesto de hidroxilo aromático como flujo lateral en forma de vapor. El calor que se produce durante la condensación del flujo lateral en forma de vapor puede aprovecharse o bien para la generación de un medio de soporte de calor o directamente para el calentamiento de otra sección de procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo.
- El producto de fondo que contiene carbonato de diarilo, obtenido en la columna de reacción o las otras columnas de reacción de la etapa (b) se alimenta al menos a otra etapa de procedimiento para la purificación en al menos una columna de destilación (a continuación denominada también primera columna de destilación de carbonato de diarilo) 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. Preferentemente se extrae de esta primera columna de destilación de carbonato de diarilo un flujo lateral que contiene carbonato de diarilo. Además preferentemente, el producto de fondo que contiene carbonato de diarilo, obtenido en la columna de reacción o las otras columnas de reacción de la etapa (b), contiene como impureza compuestos con un punto de ebullición entre el punto de ebullición del carbonato de diarilo y el punto de ebullición del carbonato de alquilarilo formado durante la preparación del carbonato de diarilo como producto intermedio, que se extraen en otro flujo lateral de la columna de destilación de carbonato de diarilo y se reconducen eventualmente a la columna de reacción o a una de las otras columnas de reacción de la etapa (b).
- Preferentemente el producto de fondo obtenido en la columna de reacción o las otras columnas de reacción de la etapa (b) (también designado como carbonato de diarilo bruto) contiene del 10 % al 90 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 % al 80 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 40 % al 80 % en peso de carbonato de diarilo así como del 5 % al 90 % en peso, de manera especialmente preferente del 5 % al 60 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 5 % al 40 % en peso de carbonato de alquilarilo, del 1 % al 90 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 % al 50 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 1 % al 30 % en peso de compuesto de hidroxilo aromático, del 0 % al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 % al 2 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 0 % al 0,5 % en peso de componentes secundarios de alto punto de ebullición, del 0 % al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,0001 % al 2 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 0,0001 % al 1 % en peso de componentes secundarios de punto de ebullición medio y del 0,01 % al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 % al 5 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 1 % al 5 % en peso de catalizador, resultando la suma de todos los componentes mencionados anteriormente en el carbonato de diarilo que va a purificarse el 100 % en peso. Las indicaciones de % en peso son en cada caso con respecto al peso total del carbonato de diarilo bruto que va a purificarse.
- Con el procedimiento pueden obtenerse preferentemente carbonatos de diarilo con una pureza de, es decir un contenido de carbonato de diarilo puro de, el 99 % al 100 % en peso, de manera especialmente preferente del 99,5 % al 100 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 99,9 % al 100 % en peso, con respecto al peso total del carbonato de diarilo purificado.
- El carbonato de diarilo extraído en el flujo lateral de la primera columna de destilación de carbonato de diarilo puede extraerse de forma líquida o en forma de vapor. Preferentemente se extrae el carbonato de diarilo extraído en el flujo lateral de la primera columna de destilación de carbonato de diarilo en forma de vapor. En formas de realización preferentes puede preferirse sin embargo la extracción líquida del carbonato de diarilo en el flujo lateral en particular debido a circunstancias constructivas.
- La primera columna de destilación de carbonato de diarilo presenta al menos dos secciones, es decir una parte de concentración en la parte superior de la columna y una parte de separación en la parte inferior de la columna. Preferentemente puede estar subdividida la parte de concentración de la primera columna de destilación de carbonato de diarilo en una parte de concentración inferior y una superior. Además preferentemente puede estar subdividida la parte de separación de la primera columna de destilación de carbonato de diarilo en una parte de separación inferior y una superior.
- En una forma de realización preferente del procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo se realiza la purificación del producto de fondo que contiene carbonato de diarilo, obtenido en la columna de reacción o las otras columnas de reacción de la etapa (b), en al menos una columna de destilación de carbonato de diarilo, que presenta al menos tres secciones. En el caso de estas al menos tres secciones se trata de al menos una parte de concentración y al menos una parte de separación, estando dividida la parte de separación en una parte de separación inferior y una superior. De manera especialmente preferente, la primera columna de destilación de

carbonato de diarilo con una parte de concentración y una parte de separación, estando dividida la parte de separación en una parte de separación inferior y una superior, presenta cuatro secciones, estando dividida también la parte de concentración en una parte de concentración inferior y superior.

5 En total presenta la primera columna de destilación de carbonato de diarilo preferentemente una potencia de separación total de 3 a 160, de manera especialmente preferente de 10 a 90, de manera muy especialmente preferente de 13 a 50 etapas teóricas. La parte de concentración superior presenta a este respecto preferentemente una potencia de separación de 0 a 40, de manera especialmente preferente de 1 a 20, de manera muy especialmente preferente de 1 a 10 etapas teóricas, la parte de concentración inferior de preferentemente 1 a 40, de manera especialmente preferente de 5 a 20, de manera muy especialmente preferente de 5 a 15 etapas teóricas, la parte de separación superior de preferentemente 1 a 40, de manera especialmente preferente de 2 a 30, de manera muy especialmente preferente de 5 a 20 etapas teóricas y la parte de separación inferior de preferentemente 1 a 40, de manera especialmente preferente de 2 a 20, de manera muy especialmente preferente de 2 a 15 etapas teóricas.

10 La evaporación se realiza preferentemente en un intervalo de temperatura de 100 a 300 °C, preferentemente de 150 a 240 °C y de manera especialmente preferente de 180 a 230 °C en el fondo de la columna. La condensación de los vapores en la cabeza de la columna puede realizarse en una o varias etapas, preferentemente en una o en dos etapas, en un intervalo de temperatura de preferentemente 40 a 250 °C, preferentemente de 50 a 200 °C y de manera especialmente preferente de 60 a 180 °C.

15 La primera columna de destilación de carbonato de diarilo se hace funcionar preferentemente con una presión de cabeza de 0,1 a 100 kPa (absolutos), de manera especialmente preferente de 0,1 a 10 kPa (absolutos) y de manera muy especialmente preferente de 0,5 a 5 kPa (absolutos). La proporción de reflujo asciende a este respecto a preferentemente de 0,1 a 10, de manera especialmente preferente de 0,5 a 5 y de manera muy especialmente preferente de 0,5 a 2.

20 En otra forma de realización especialmente preferente del procedimiento se purifica el carbonato de diarilo extraído en el flujo lateral de la primera columna de destilación de carbonato de diarilo en al menos una, preferentemente en una segunda columna de destilación de carbonato de diarilo. En una variante especialmente preferente de esta forma de realización preferente, esta segunda columna de destilación de carbonato de diarilo está realizada sin parte de separación.

25 En esta variante especialmente preferente se purifica el carbonato de diarilo en una primera columna de destilación de carbonato de diarilo y una columna de flujo lateral adicional, la segunda columna de destilación de carbonato de diarilo. El flujo lateral en forma de vapor de la primera columna de destilación de carbonato de diarilo se alimenta a la columna de flujo lateral, preferentemente a su parte inferior. El producto de fondo líquido de la columna de flujo lateral se reconduce de nuevo en la primera columna de destilación de carbonato de diarilo.

30 La columna de flujo lateral presenta preferentemente al menos una sección. De manera especialmente preferente se hace funcionar ésta como parte de concentración pura y tiene preferentemente una potencia de separación de 1 a 50, de manera especialmente preferente de 2 a 30 y de manera muy especialmente preferente de 5 a 20 etapas teóricas.

35 La columna de flujo lateral se hace funcionar con una presión de cabeza de 0,1 a 100 kPa (absolutos), de manera especialmente preferente de 0,1 a 10 kPa (absolutos) y de manera muy especialmente preferente de 0,5 a 5 kPa (absolutos) y preferentemente con una proporción de reflujo de 0,1 a 10, de manera especialmente preferente de 0,2 a 5 y de manera muy especialmente preferente de 0,2 a 2.

40 La condensación de los vapores en la cabeza de la columna de flujo lateral puede realizarse en una o varias etapas en un condensador de cabeza. Ésta se realiza preferentemente en una o en dos etapas en un intervalo de temperatura de 70 a 250 °C, de manera especialmente preferente de 90 a 230 °C y de manera muy especialmente preferente de 90 a 210 °C. El calor de escape que se produce durante la condensación puede usarse preferentemente para la generación de vapor caliente o para el calentamiento de otras secciones de procedimiento, tales como por ejemplo aquéllas en la preparación de carbonatos de diarilo. El condensado que se produce en la condensación se envía parcialmente de nuevo como reflujo a la columna de flujo lateral. La parte restante del condensado se extrae como destilado (carbonato de diarilo purificado). Los vapores inertes y/o no condensados se descargan.

45 Para el caso de la variante especialmente preferente, que la segunda columna de destilación de carbonato de diarilo se realiza sin parte de separación, puede estar integrada la parte de concentración de esta segunda columna de destilación de carbonato de diarilo en la primera columna de destilación de carbonato de diarilo. A este respecto, una parte de los vapores que proceden de la parte de separación inferior de la primera columna de destilación llega a una parte de concentración integrada, para reducir el contenido de compuestos de alto punto de ebullición. Los vapores que salen en la cabeza de esta columna de flujo lateral integrada se condensan en el o los condensadores externos y se reconducen parcialmente como reflujo de nuevo a la cabeza de la segunda columna de destilación de carbonato de diarilo. La parte restante del condensado se extrae como destilado (carbonato de diarilo purificado). Los vapores no condensados se descargan.

50

55

En otra variante especialmente preferente de la forma de realización especialmente preferente del procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo usando una segunda columna de destilación de carbonato de diarilo se realiza esta segunda columna de destilación de carbonato de diarilo tanto con al menos una parte de concentración como también con al menos una parte de separación.

5 La segunda columna de destilación de carbonato de diarilo presenta tanto una parte de separación como también una parte de concentración. El flujo lateral en forma de vapor de la columna de destilación de carbonato de diarilo puede condensarse a este respecto en primer lugar en un condensador de flujo lateral de una o de dos etapas y a continuación se alimenta a la segunda columna de destilación de carbonato de diarilo. La segunda columna de destilación de carbonato de diarilo se hace funcionar preferentemente con una presión de cabeza de 0,1 a 100 kPa (absolutos), preferentemente 0,1 a 10 kPa (absolutos) y de manera especialmente preferente 0,5 a 5 kPa (absolutos). A este respecto resulta en el fondo una temperatura de 150 a 300 °C, preferentemente de 160 a 240 °C y de manera especialmente preferente de 180 a 230 °C.

15 La segunda columna de destilación de carbonato de diarilo presenta preferentemente una potencia de separación total de 5 a 100 etapas, preferentemente de 10 a 80 etapas, de manera especialmente preferente de 30 a 80 etapas, presentando la parte de concentración de la misma una potencia de separación de 1 a 99, preferentemente de 1 a 79 y de manera especialmente preferente de 2 a 79. Esta columna se hace funcionar preferentemente con una proporción de reflujo de 0,5 a 20, preferentemente de 1 a 10 y de manera especialmente preferente de 1 a 5.

20 La condensación de los vapores en la cabeza de la segunda columna de destilación de carbonato de diarilo puede realizarse en una o en varias etapas en un condensador de cabeza. Ésta se realiza preferentemente en una o en dos etapas en un intervalo de temperatura de 70 a 250 °C, de manera especialmente preferente de 90 a 230 °C y de manera muy especialmente preferente de 90 a 210 °C. El calor de escape que se produce durante la condensación puede usarse preferentemente para la generación de vapor caliente o para el calentamiento de otras secciones de procedimiento, tales como por ejemplo aquéllas en la preparación de carbonatos de diarilo. El condensado que se produce en la condensación se envía parcialmente de nuevo como reflujo a la segunda columna de destilación de carbonato de diarilo. La parte restante del condensado se extrae como destilado (carbonato de diarilo purificado). Los vapores no condensados se descargan.

La evaporación del líquido que sale de la parte de separación de la segunda columna de destilación de carbonato de diarilo puede realizarse igualmente en una o varias etapas en un evaporador.

30 El producto de fondo de la segunda columna de destilación de carbonato de diarilo puede descargarse a continuación total o parcialmente del procedimiento y/o puede alimentarse total o parcialmente de nuevo a la primera columna de destilación de carbonato de diarilo.

35 La forma de realización especialmente preferente descrita anteriormente del procedimiento usando una segunda columna de destilación de carbonato de diarilo es adecuada en particular para la purificación de carbonatos de diarilo con elevadas exigencias con respecto a su calidad. Tales elevadas exigencias pueden encontrarse por ejemplo en una proporción reducida de componentes secundarios de alto punto de ebullición, pudiéndose reducir su proporción en el carbonato de diarilo en del 10 % al 100 % en peso, preferentemente del 20 % al 90 % en peso y de manera especialmente preferente del 25 % al 80 % en peso en comparación con el procedimiento con solo una columna de destilación.

40 En formas de realización preferentes del procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar al menos una de las columnas de reacción usadas en el procedimiento y/o al menos una de las columnas de destilación usadas en el procedimiento uno o varios condensadores de cabeza, que están integrados en la columna, encontrándose la proporción  $d/D$  de diámetro de la conducción de vapor desde la columna hacia el o los condensadores de cabeza ( $d$ ) con respecto al diámetro de columna de la columna ( $D$ ) en el intervalo de 0,2 a 1, preferentemente 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 sea necesaria ninguna conducción de vapor. La proporción  $d/D$  asciende en este caso a 1. A este respecto puede adaptarse la sección transversal de la columna tras la incorporación en el condensador de cabeza posiblemente también al avance de condensación. También son posibles correspondientes disposiciones para las otras columnas de destilación y/o columnas de reacción usadas en el procedimiento. Preferentemente, varias de las columnas de reacción y/o de las columnas de destilación usadas en el procedimiento presentan uno de los condensadores de cabeza mencionados anteriormente.

45 En algunas formas de condensadores 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 a 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 inserta un haz de placas o de tubos desde arriba en la columna, entonces puede encontrarse la extracción de los vapores no condensados también lateralmente.

5 En formas de realización preferentes del procedimiento de acuerdo con la invención pueden calentarse conducciones y unidades que conducen mezclas, que presentan un punto de solidificación de más de 30 °C, preferentemente más de 40 °C, hasta temperaturas por encima de este punto de solidificación, preferentemente hasta temperaturas de más de 1 °C por encima de este punto de solidificación, de manera especialmente preferente hasta temperaturas de más de 5 °C por encima de este punto de solidificación. Debido a ello se evitan precipitaciones de sólidos dentro de estas conducciones y unidades y se facilita considerablemente el restablecimiento de las correspondientes instalaciones tras paradas.

10 En formas de realización especialmente preferentes del procedimiento de acuerdo con la invención se conduce la energía de condensación que se obtiene en uno o varios condensadores, seleccionados del grupo que está constituido por

- i. el o los condensadores intermedios eventualmente existentes de la(s) primera(s) columna(s) de reacción (preparación de carbonato de diarilo),
- 15 ii. el o los condensadores, preferentemente condensadores de cabeza de la segunda u otras columnas de reacción (preparación de carbonato de diarilo),
- iii. el o los condensadores para la condensación del flujo lateral que contiene el carbonato de diarilo purificado o, en el caso de que esté presente una segunda columna de destilación de carbonato de diarilo o columna de flujo lateral, preferentemente el o los condensadores de cabeza de la segunda columna de destilación de carbonato de diarilo o de la columna de flujo lateral, preferentemente de la columna de flujo lateral y
- 20 iv. el o los condensadores para la condensación del flujo lateral en forma de vapor de la segunda columna de ebullición intermedia (preparación de carbonato de diarilo),

directa o indirectamente, total o parcialmente a la etapa de procedimiento para la purificación del carbonato de dialquilo en el procedimiento para la preparación del carbonato de dialquilo y preferentemente para el calentamiento intermedio del flujo de líquido interno de la columna de la columna de destilación para la purificación del carbonato de dialquilo.

25 De manera muy especialmente preferente se usa la energía de condensación, que se libera en los condensadores mencionados en iii. y/o iv., para el calentamiento intermedio del flujo de líquido interno de la columna.

30 Por reconducción directa del calor de condensación en el procedimiento ha de entenderse en el contexto de la invención que este calor de condensación sin medio de calentamiento conectado de manera intermedia se reconduce en el procedimiento, por ejemplo para el calentamiento o bien de uno o varios flujos o para el calentamiento de una o varias secciones de columna dentro del procedimiento. Esto puede realizarse por ejemplo en un intercambiador de calor. Preferentemente está combinado a este respecto o bien un intercambiador de calor de este tipo con el o los condensadores. Por reconducción indirecta del calor de condensación en el procedimiento ha de entenderse en el contexto de la invención que con el calor de condensación obtenido se genera en primer lugar un medio de calentamiento, que sirve para la reconducción del calor de condensación en el procedimiento. Con este medio de calentamiento pueden calentarse por ejemplo uno o varios flujos o una o varias secciones de columna dentro del procedimiento. Como medio de calentamiento se tienen en cuenta gases, vapores o líquidos, preferentemente medios portadores de calor técnicos en forma de vapor o líquidos tales como por ejemplo agua, portadores de calor a base de aceite mineral o portadores de calor sintéticos (por ejemplo Diphyl™, Marlotherm®). Los medios de calentamiento especialmente preferentes son agua o vapor de agua.

40 Mediante el aprovechamiento del calor de condensación puede realizarse la separación del alcohol alquílico del carbonato de dialquilo con consumo de energía claramente reducido. La potencia de enfriamiento en la etapa de procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo puede reducirse a este respecto en igual medida. Una ventaja esencial del procedimiento de acuerdo con la invención en comparación con el procedimiento de acuerdo con el estado de la técnica se encuentra, por tanto, en la clara reducción del consumo de energía en la preparación de carbonatos de dialquilo y carbonatos de diarilo o bien carbonatos de alquilarilo. Al mismo puede realizarse el procedimiento con gasto mecánico sencillo. En los dibujos significan:

- K1 columna de transesterificación
- K2 primera columna de destilación para la separación de la mezcla que contiene carbonato de dialquilo y alcohol alquílico
- 50 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 alquileo y/o opcionalmente catalizador
- 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
- 7 flujo que contiene alcohol alquílico casi puro
- 5 8 flujo que contiene medio de extracción (preferentemente carbonato de alquileno)
- 9 flujo que contiene medio de extracción (preferentemente carbonato de alquileno)
- 10 flujo que contiene medio de extracción (preferentemente carbonato de alquileno)
- K1 primera columna de reacción (preparación de carbonato de diarilo)
- K12 segunda columna de reacción (preparación de carbonato de diarilo)
- 10 K13 primera columna de destilación para la purificación de carbonato de diarilo (preparación de carbonato de diarilo)
- K14 columna de flujo lateral para la purificación de carbonato de diarilo
- K17 primera columna de ebullición intermedia para la separación de compuestos que tienen un punto de ebullición más bajo que el compuesto de hidroxilo aromático, en la cabeza de la columna
- 15 K18 segunda columna de ebullición intermedia para la separación de entre otros el compuesto de hidroxilo aromático en el flujo lateral
  - i. condensador intermedio de la primera columna de reacción (K11) del procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo
  - 20 ii. condensador de cabeza de la segunda columna de reacción (K12) del procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo
  - iii. condensador de cabeza de la columna de flujo lateral (K14) o bien condensador en el flujo lateral de la primera columna de destilación (K13) para la purificación del carbonato de diarilo en el procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo
  - 25 iv. condensador para el flujo lateral de la segunda columna de ebullición intermedia (K18) del procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo

30 La figura 1 describe una etapa de transesterificación de carbonato de alquileno 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 de dos presiones en una primera (K2) y una segunda (K3) columna de destilación con un calentador intermedio (a) en la primera columna de destilación.

35 La figura 2 describe una etapa de transesterificación de carbonato de alquileno 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 una columna de destilación individual que contiene un calentador intermedio (a).

40 La figura 3 describe una etapa de transesterificación de carbonato de alquileno 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 extractiva en una primera (K2) y una segunda (K3) columna de destilación con un calentador intermedio (a) en la primera columna de destilación y opcionalmente un calentador intermedio (a') en la segunda columna de destilación, usándose el carbonato de alquileno preferentemente como medio de extracción.

45 La figura 4 describe una etapa de transesterificación de carbonato de alquileno 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 y permeación de vapor en una columna de destilación (K2) con un calentador intermedio (a).

La figura 5 describe una etapa de transesterificación de carbonato de alquileno 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 y pervaporación en una columna de destilación (K2) con un calentador intermedio (a).

5 La figura 6 describe por secciones en general el procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo a partir de carbonato de dialquilo y un compuesto de monohidroxilo aromático por medio de rectificación reactiva en una primera columna de reacción (K11), una segunda columna de reacción (K12), una columna de destilación (K13) para la purificación del carbonato de diarilo bruto, una columna de flujo lateral (K14) conectada con estas columnas de destilación para la purificación posterior del carbonato de diarilo, una primera columna de ebullición intermedia (K17) y una segunda columna de ebullición intermedia (K18), designando i., ii., iii., y iv. los intercambiadores de calor, en los que puede obtenerse la energía de condensación, con la que se hace/se hacen funcionar el o los calentadores intermedios (a y/o a') en las columnas de destilación K2 y/o K3 de la etapa de procedimiento para la preparación de carbonato de dialquilo.

10 La figura 7 describe la purificación del carbonato de diarilo con una columna de destilación y la extracción y condensación del carbonato de diarilo en el flujo lateral por medio del condensador iii., usándose el calor de condensación para el o los calentadores intermedios (a y/o a') en las columnas de destilación K2 y/o K3 de la etapa de procedimiento para la preparación de carbonato de dialquilo.

15 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 purificación de carbonato de dialquilo. Este ejemplo no debe interpretarse de ningún modo como limitación de la invención.

20 La ventaja de esta invención, concretamente la reducción del consumo de energía térmica hasta el nivel de temperatura  $T_{sv}$ , que preferentemente está a disposición en forma de vapor de calentamiento, mediante instalación de un dispositivo técnico para el calentamiento intermedio, en comparación con otros modos de funcionamiento sin el ya mencionado calentador intermedio, se representa en los ejemplos.

#### **Ejemplo:**

25 Una columna de destilación para la purificación del carbonato de dialquilo que se produce en la transesterificación, que está constituida por una parte de concentración con 28 etapas teóricas y una parte de separación con 11 etapas teóricas se hace funcionar con una presión medida en la cabeza de la columna 1000 kPa (absolutos) y una proporción de reflujo de 1,0.

30 En la zona de la columna inferior se dosifican entre la 27° y 28° etapa de separación teórica continuamente 30644 kg/h de una mezcla de alcohol que contiene carbonato de dialquilo con el 59 % en peso de MeOH y el 41 % en peso de carbonato de dimetilo.

Un condensador parcial condensa el flujo de vapor en la cabeza de la columna a 137 °C. Se obtienen tanto 21 kg/h de destilado en forma de vapor como también 21378 kg/h de destilado líquido con una composición del 84 % en peso de metanol y el 16 % en peso de carbonato de dimetilo.

35 En la 28° etapa teórica de la columna se ha instalado un dispositivo para el calentamiento intermedio con una potencia de calentamiento de 6000 kW, que se hace funcionar con ayuda del vapor en una etapa de presión de 600 kPa como medio de calentamiento. El vapor de calentamiento mencionado se obtiene de la siguiente cadena de procedimiento, concretamente de la preparación de carbonato de difenilo.

40 Se obtienen 9245 kg/h de producto de fondo líquido 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 el vapor de calentamiento en una etapa de presión de 1600 kPa a 183 °C y tiene una potencia de calentamiento de 4391 kW.

#### **Ejemplo de comparación:**

45 Se usa la misma columna de destilación convencional que se ha descrito en el ejemplo para la purificación del carbonato de dialquilo que se produce en la transesterificación. La columna se hace funcionar con una presión medida en la cabeza de la columna de 1000 kPa (absolutos) y una proporción de reflujo de 1,0.

En la zona de la columna superior, directamente por encima del primer plato de reacción se dosifican continuamente 30644 kg/h de una mezcla de alcoholes que contiene carbonato de dialquilo con el 59 % en peso de MeOH y el 41 % en peso de carbonato de dimetilo.

50 Un condensador parcial condensa el flujo de vapor en la cabeza de la columna a 137 °C. Se obtienen tanto 21 kg/h de destilado en forma de vapor como también 21378 kg/h de destilado líquido con una composición del 84 % en peso de metanol y el 16 % en peso de carbonato de dimetilo.

Se obtienen 9245 kg/h de producto de fondo líquido 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 el vapor de calentamiento en una etapa de presión de 1600 kPa a 183 °C y tiene una potencia de calentamiento de 10396 kW.

55

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la purificación de carbonatos de dialquilo en al menos una columna de destilación 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**
- 5 en la cabeza de una columna de transesterificación se extrae una mezcla de carbonato de dialquilo-alcohol alquílico y se alimenta a la columna de destilación,
- 10 en el que en la columna de destilación para el procesamiento de la mezcla de carbonato de dialquilo-alcohol alquílico se usa un dispositivo técnico para el calentamiento del flujo de líquido interno de la columna, en donde el flujo de líquido interno de la columna se calienta hasta un nivel de temperatura  $T_z$ , siendo  $T_z < T_{sv}$  y siendo  $T_{sv}$  el nivel de temperatura que se requiere para el funcionamiento de un evaporador de fondo y para el calentamiento del flujo de líquido interno de la columna se obtiene energía parcial o totalmente de otro procedimiento de preparación químico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la energía mediante condensación en este dispositivo técnico como calor de condensación se alimenta total o parcialmente, directa o indirectamente en el procedimiento para el calentamiento del flujo de líquido interno de la columna.
- 15 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** este dispositivo técnico está colocado en la parte de separación de la columna de destilación.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** este dispositivo técnico está colocado fuera de la columna de destilación.
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el dispositivo técnico se usa en la mitad superior de la parte de separación de la columna.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la energía para el calentamiento del flujo de líquido interno de la columna se obtiene de una preparación posterior de carbonato de diarilo.
- 25 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** la energía se obtiene del calor producido en la condensación de al menos una de las etapas en la preparación de carbonato de diarilo seleccionadas de:
- ◆ el o los condensadores intermedios existentes en una(s) primera(s) columna(s) de reacción de la preparación de carbonato de diarilo,
  - ◆ el o los condensadores de una segunda u otras columnas de reacción de la preparación de carbonato de diarilo,
  - 30 ◆ el o los condensadores para la condensación de un flujo lateral que contiene el carbonato de diarilo purificado o, en el caso de que esté presente una segunda columna de destilación de carbonato de diarilo o columna de flujo lateral, de la segunda columna de destilación de carbonato de diarilo o de la columna de flujo lateral,
  - ◆ el o los condensadores para la condensación de un flujo lateral en forma de vapor de la segunda columna de ebullición intermedia de la preparación de carbonato de diarilo.

35

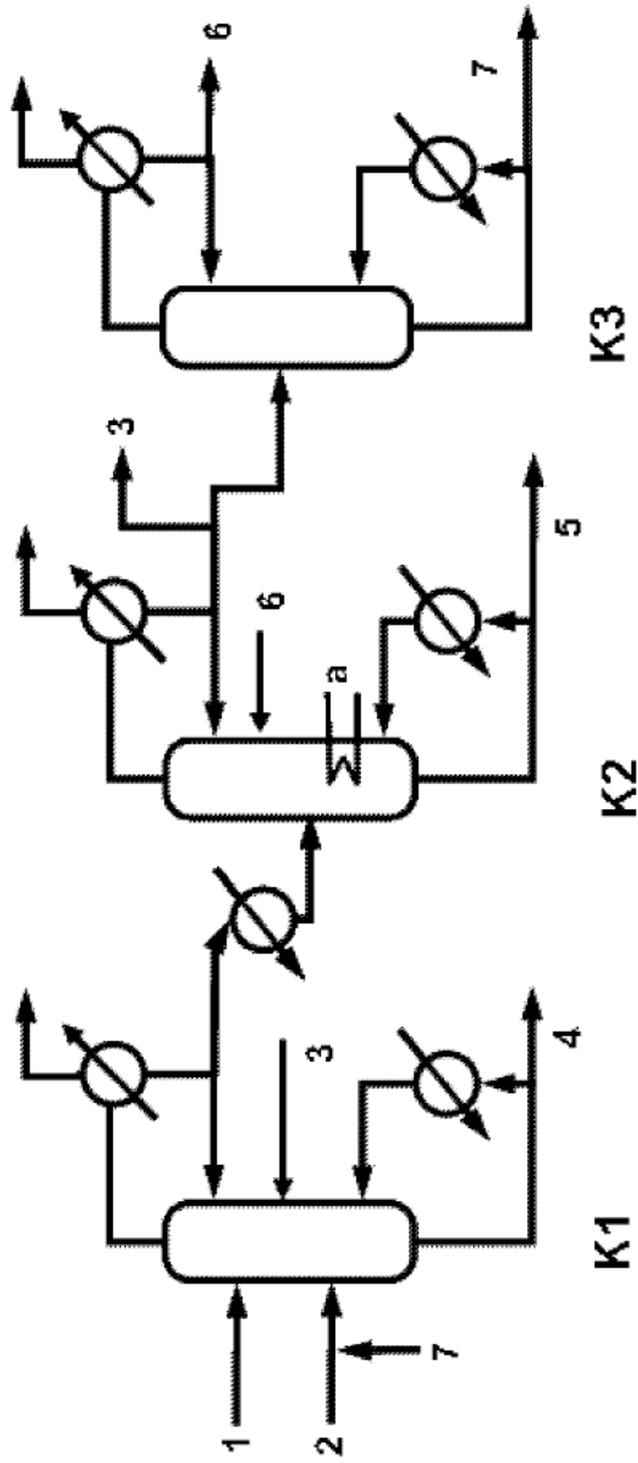


Fig. 1

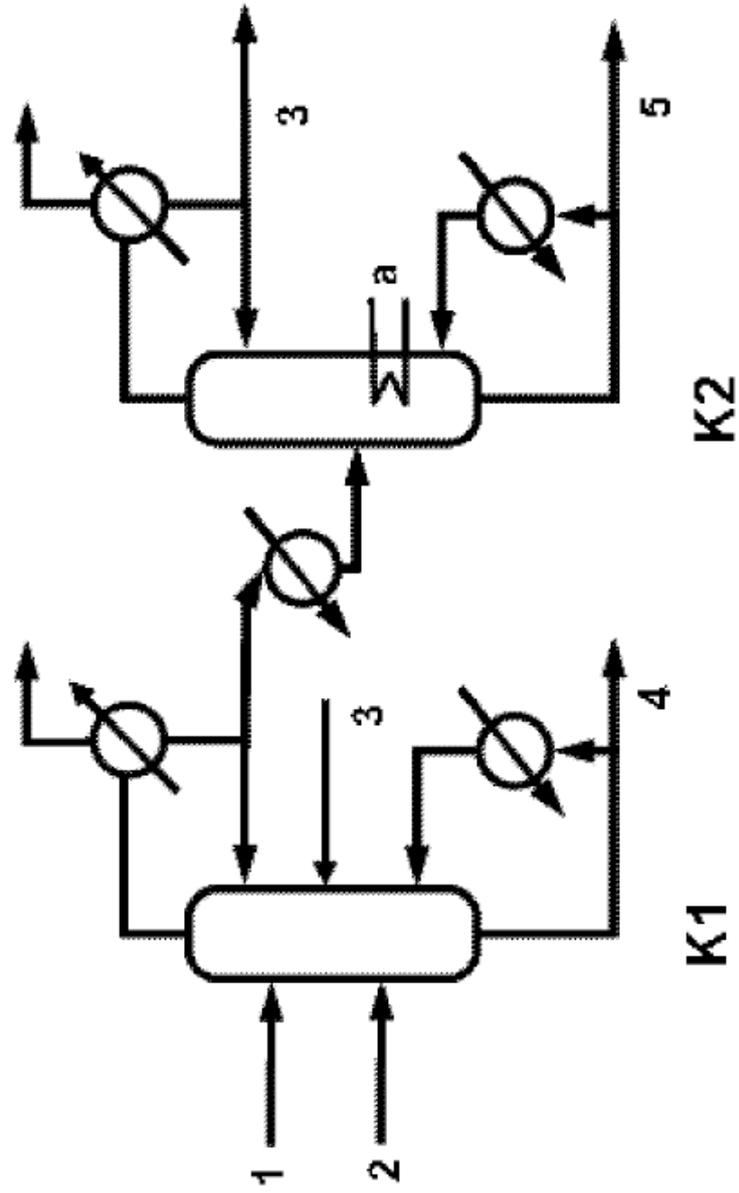


Fig. 2

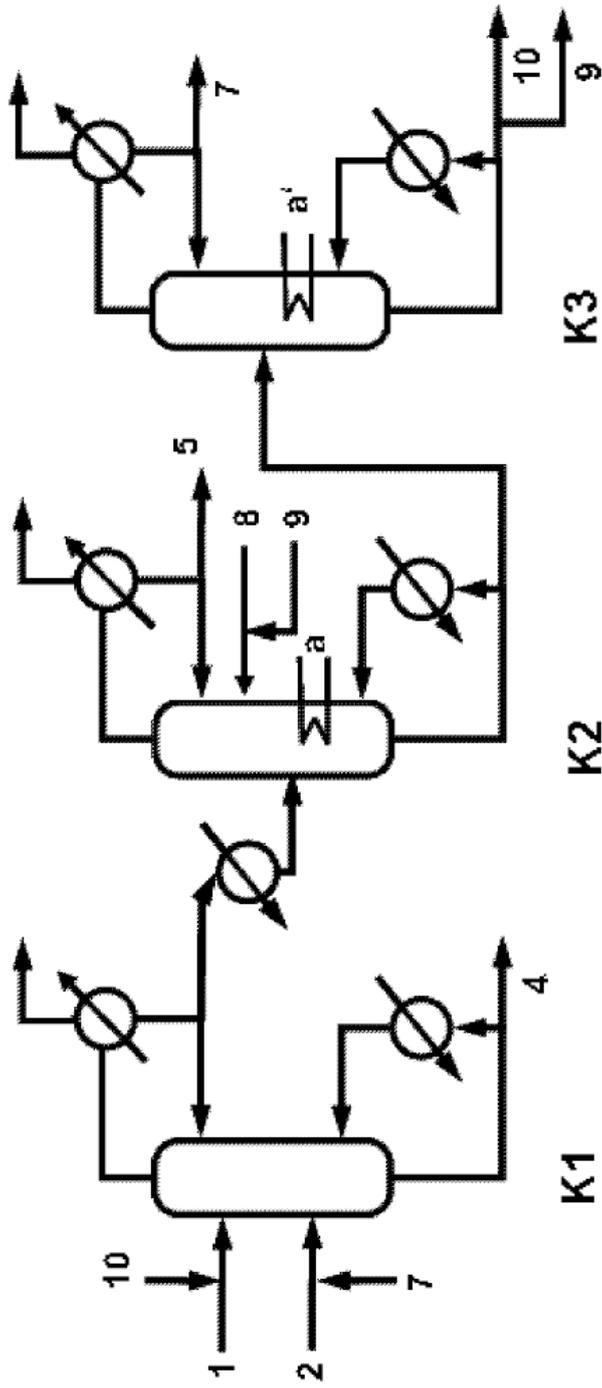


Fig. 3

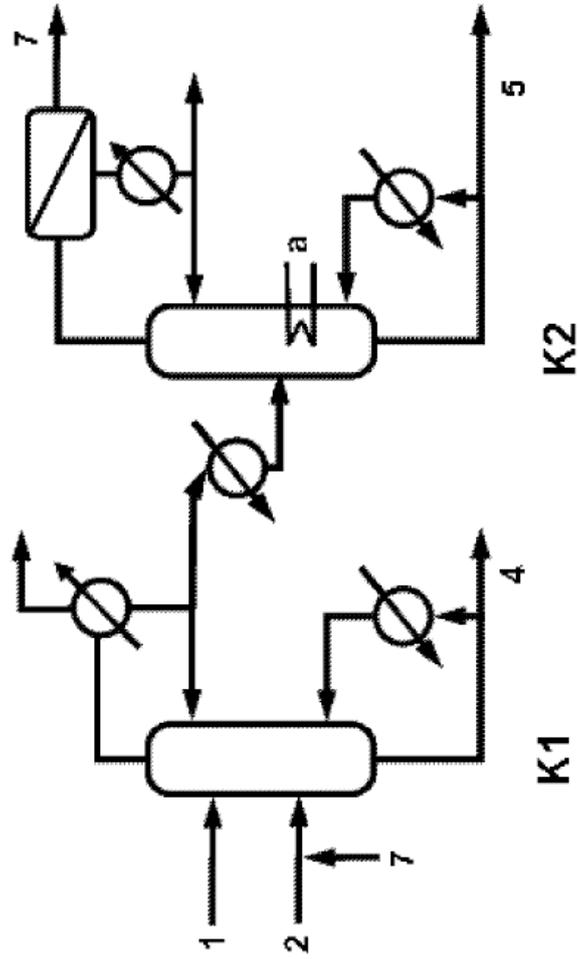


Fig. 4

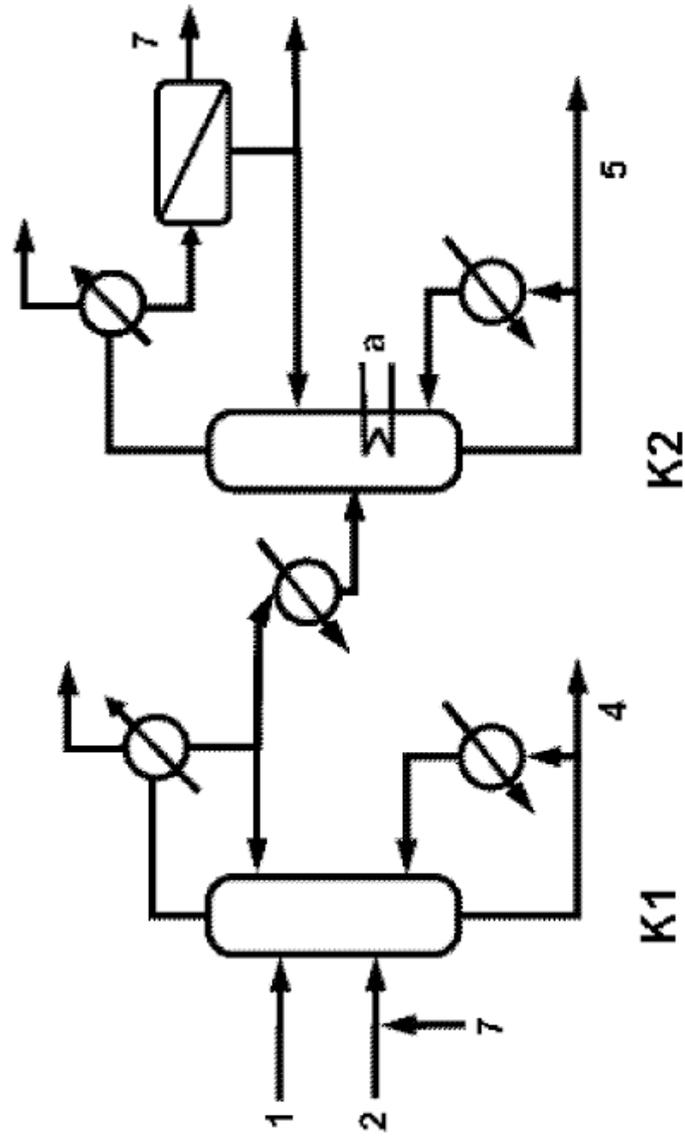


Fig. 5

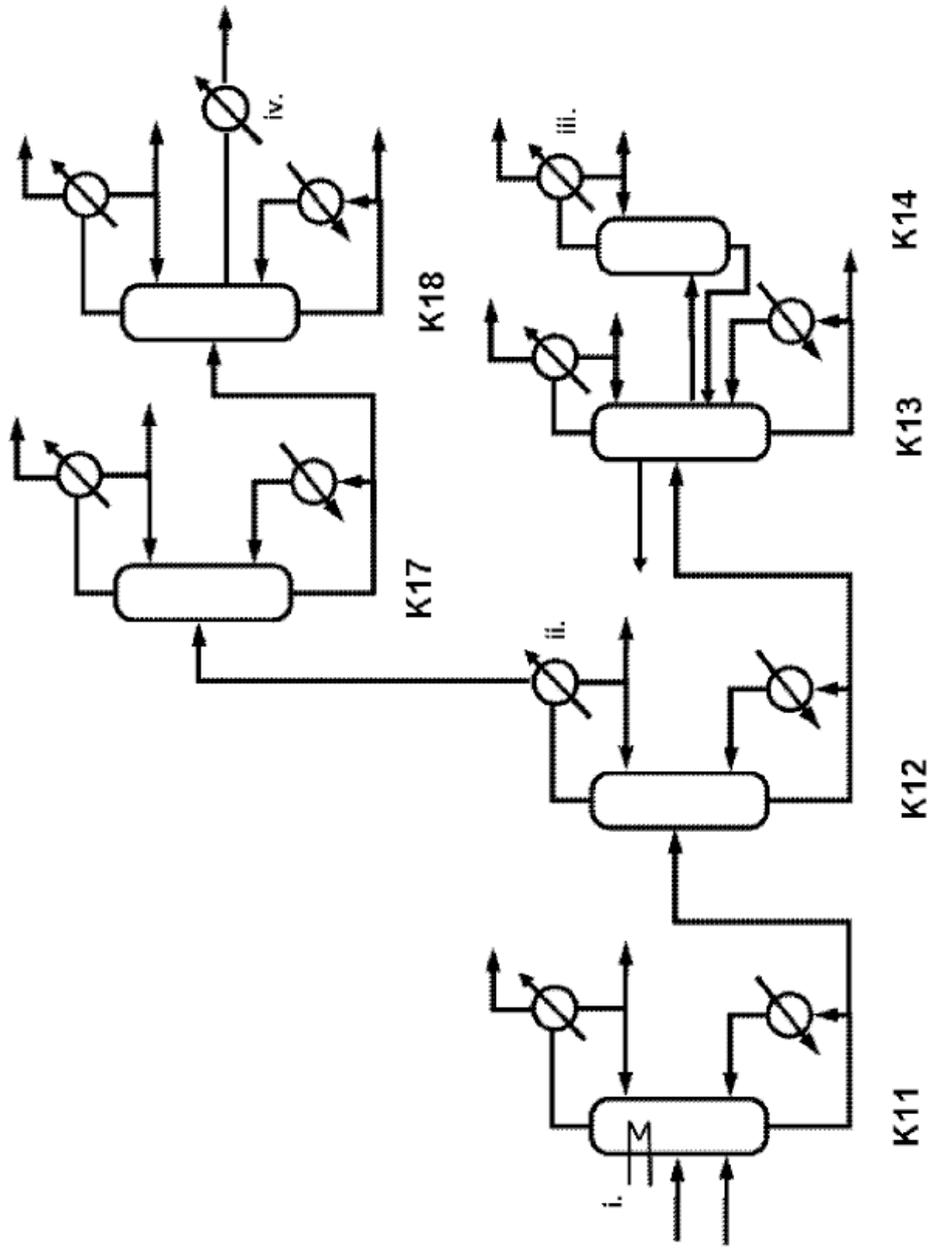


Fig. 6

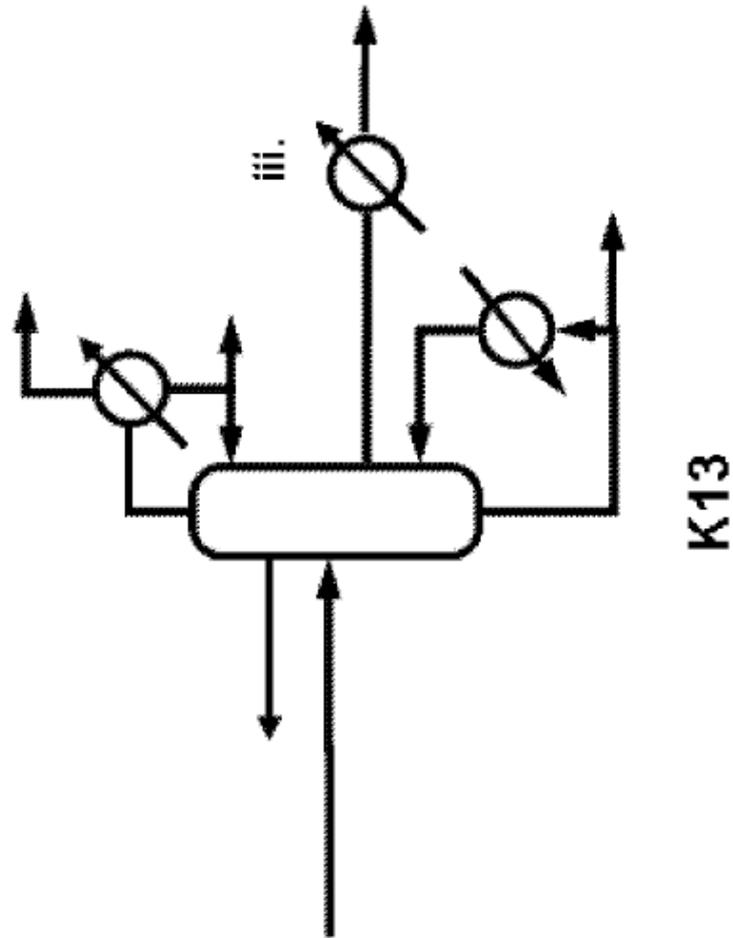


Fig. 7