

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 847**

51 Int. Cl.:

C07C 68/06 (2006.01)
B01J 38/52 (2006.01)
B01J 23/92 (2006.01)
B01J 23/20 (2006.01)
B01J 21/08 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2006** E 11160703 (2)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017** EP 2348011

54 Título: **Método de reactivación de una composición catalítica sólida**

30 Prioridad:

21.10.2005 US 256394

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

25.09.2017

73 Titular/es:

**CATALYTIC DISTILLATION TECHNOLOGIES
(100.0%)
10100 Bay Area Boulevard
Pasadena, Texas 77507, US**

72 Inventor/es:

RYU, YONG, J.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 633 847 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

Método de reactivación de una composición catalítica sólida

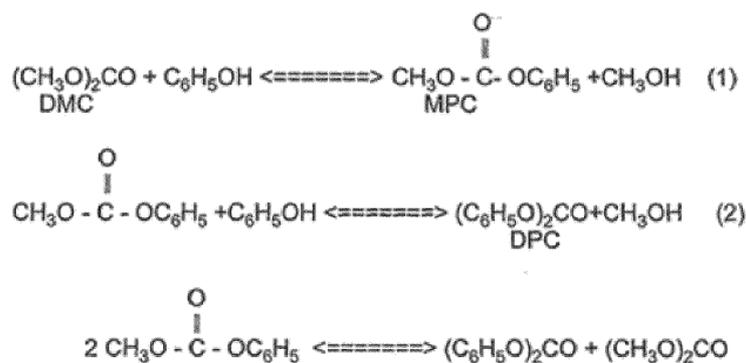
Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un método de reactivación de una composición de transesterificación o catalizador de desproporción sólido seleccionado del grupo que consiste en óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos o alcóxidos de dos a cuatro elementos del grupo IV, V y VI de la Tabla Periódica soportado sobre un soporte de material poroso que tiene grupos hidroxilo superficiales.

Información relacionada

- 10 Los carbonatos de diarilo, por ejemplo, el carbonato de difenilo (DPC), son una materia prima importante para la producción de policarbonatos. El estado actual de la técnica produce DPC a partir de carbonato de dimetilo (DMC) y fenol en dos pasos mediante el empleo de reactores múltiples y un catalizador homogéneo, tal como alcóxido de titanio. Las tres reacciones siguientes están involucradas en la producción de DPC.



- 15 El equilibrio para cada una de las reacciones anteriores se encuentra en el lado más a la izquierda, mientras que es un objeto de los procesos para la producción de carbonato de diarilo que los equilibrios se muevan a la derecha.

- J.L.R. Williams et al. (J. Org. Chem., 24 (1) pp. 64-68, 1959) descubrieron que la desproporción de carbonatos asimétricos, tales como carbonato de metil fenilo (MPC), y carbonatos simétricos, tales como carbonato de dibencilo, se puede realizar en presencia de un adecuado catalizador homogéneo, particularmente alcóxido de metal. Sin embargo, la reacción acompaña una serie de reacciones secundarias no deseadas, tales como la descomposición de compuestos de carbonato a dióxido de carbono, la polimerización, la formación de olefinas, y éteres. Los autores concluyen que el curso de las reacciones depende de la estructura de los carbonatos y del catalizador y los catalizadores más alcalinos promueven más reacciones laterales para la desproporción de carbonatos de alquil fenilo que el catalizador ligeramente ácido, tal como el butóxido de titanio. El alquil fenil éter es el principal subproducto no deseado.
- 20
- 25

- El documento de Estados Unidos 4.045.464 (1977) da a conocer un procedimiento para preparar carbonatos de diarilo a partir de carbonatos de alquil fenilo a través de la reacción (3) en presencia de catalizadores ácidos de Lewis homogéneos de la fórmula AlX_3 , TlX_3 , UX_4 , TlX_4 , VOX_3 , VX_5 , y SnX_4 , donde X es un halógeno, acetoxi, grupo alcoxi o ariloxi. DPC fue producido por la realización de la desproporción de etil fenilo (EPC) o MPC a 180°C con un 95% de selectividad en presencia de catalizadores de titanio homogéneos.
- 30

El documento de Estados Unidos 4.554.110 (1985) da a conocer un procedimiento mejorado para la preparación de carbonatos aromáticos a partir de un carbonato de dialquilo y fenol en presencia de un catalizador que comprende compuestos de estaño poliméricos. Los carbonatos de diarilo se preparan mediante la realización de la desproporción de carbonato de alquil arilo.

- 35 El documento de Estados Unidos 5.210.268 (1993) da a conocer un proceso para la producción de carbonatos de diarilo mediante la realización de diversas reacciones de transesterificación en dos zonas de reacción. Una mezcla de carbonato aromático se prepara mediante una reacción de transesterificación entre un carbonato de dialquilo, un carbonato de alquil arilo y una mezcla de los mismos, y un compuesto hidroxilo aromático en el primer paso. Un carbonato de diarilo se produce mediante la realización principalmente de la desproporción de carbonato de alquil arilo en el segundo paso. La patente describe el método de superación de equilibrio desfavorable. La transesterificación se realiza en el modo de destilación reactiva por la alimentación de los reactivos a columnas de destilación multietapa continuas en presencia de un catalizador homogéneo o un catalizador sólido, mientras se extrae continuamente la mezcla de carbonato aromático producido como un producto de alto punto de ebullición de
- 40

una porción inferior de la columna de destilación y retirando continuamente los coproductos ligeros tales como el alcohol alifático o el carbonato de dialquilo como corriente de vapor desde la parte superior de las columnas de destilación. La desproporción del carbonato de alquil arilo a carbonato de diarilo y carbonato de dialquilo también se realiza de manera similar. El carbonato de diarilo se produce continuamente mediante la realización de la transesterificación y la desproporción en secuencia, utilizando múltiples columnas de destilación multi-etapa.

Las patentes de Estados Unidos 5.872.275 (1999) y 6.262.210 (2001) describen el proceso de la producción de carbonato de diario a partir de carbonato de dialquilo y un compuesto hidroxiaromático en presencia de catalizador homogéneo líquido y métodos de eliminación de subproductos de alto punto de ebullición pesada y la regeneración del catalizador para su reciclaje.

El documento de Estados Unidos 6.093.842 (2000) da a conocer el proceso de producción de carbonato de diarilo a partir de un carbonato de dialquilo, un compuesto hidrox aromático y una solución mixta que contiene carbonato de alquil arilo mediante la introducción de tres corrientes de reactivos en una columna de destilación extractiva/reactiva en presencia de un catalizador. Ejemplos de los catalizadores son compuestos de plomo, compuestos de cobre, compuestos de metales alcalinos, compuestos de níquel, compuestos de circonio, compuestos de titanio, compuestos de vanadio, etc. Los subproductos son CO₂, anisol, benzoatos y materiales pesados.

El documento de Estados Unidos 5.426.207 (1995) da a conocer el proceso de producción de un carbonato de diarilo tal como DPC mediante la realización de la transesterificación de DMC con un compuesto aromático hidroxí y la desproporción de carbonato de alquil arilo en presencia de un catalizador homogéneo en tres zonas de reacción sucesivas. Las condiciones se seleccionan para maximizar la formación del carbonato de alquil arilo en la primera y segunda zonas de reacción, mientras que la desproporción se ve favorecida en la tercera zona de reacción.

El documento de Estados Unidos 6.767.517 (2004) describe un procedimiento para la producción continua de carbonatos de diarilo. El proceso utiliza tres reactores de columna de destilación reactiva y dos columnas de rectificación para la separación del producto de reacción intermedio y el producto final.

Para aliviar las deficiencias asociadas con el uso de catalizadores homogéneos para la producción de carbonatos de diarilo, las patentes de Estados Unidos 5.354.923 (1994) y 5.565.605 (1996), y el documento WO 03/066569 (2003) describen catalizadores heterogéneos.

El documento WO 03/066569 da a conocer un proceso de producción continua de un carbonato aromático tal como DPC en presencia de un catalizador heterogéneo preparado mediante el apoyo de óxido de titanio sobre sílice (3 mm de diámetro) en dos pasos.

El documento JP 79.125.617 (1979) y la solicitud JP NO HEI 07[1995]-6682 da a conocer catalizadores heterogéneos para la preparación de carbonato de difenilo por transesterificación de DMC con fenol para MPC y la desproporción de MPC a DPC en presencia de MoO₃ o V₂O₅ soportado sobre un soporte inorgánico tal como sílice, zirconia o titania. La transesterificación y desproporción se llevan a cabo en una torre de reactor de destilación que consta de un reactor y torre de destilación con extracción de los co-productos por destilación.

La publicación por Z.-H. Fu et al. (J Mol Catal A: Chemical 118, (1997) pp 293-299) informa de la síntesis de carbonato de difenilo a partir de DMC y fenol en presencia de diversos catalizadores de óxido de metal heterogéneos. La mejor selectividad se informó para el catalizador MoO₃ soportado sobre sílice (20% en peso de carga óptima).

El documento de EE.UU. 4 032 550 A describe la producción de productos de éster obtenidos usando un catalizador de metal de transición soportado inmovilizado por esterificación directa o por intercambio de éster.

Debido a las muchas deficiencias de los procesos actuales de DPC, un proceso mejorado es muy deseado para ahorrar materiales, para costos de construcción más barato, menos consumo energía y para los costes de operación de la planta. Aunque la técnica anterior no aborda la vida del catalizador, todos los catalizadores heterogéneos finalmente se desactivan y vuelven a ser inútiles. Los catalizadores heterogéneos son sólo prácticos en el uso comercial, si sus tiempos de ciclo y de servicios son lo suficientemente largos o si los catalizadores pueden ser rejuvenecidos in situ sin un coste financiero serio. Por lo tanto, las cuestiones de la desactivación del catalizador y el método de regeneración permanecen como barreras sustanciales para la aplicación comercial de la técnica anterior.

Sumario de la invención

Esta invención se refiere a un método de reactivación de una composición del catalizador de transesterificación sólida o desproporción. La composición de catalizador de transesterificación sólida o desproporción se selecciona del grupo que consiste en óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos o alcóxidos de dos a cuatro elementos del grupo IV, V y VI de la Tabla Periódica soportada sobre un soporte de material poroso que tiene grupos hidroxilo de la superficie seleccionado de sílice, zirconia, titania, titania-sílice, sílice-alúmina y sílice-óxido de circonio. El soporte ha sido desactivado por la deposición de polímero sobre el mismo. El método comprende poner en contacto el catalizador desactivado con un fluido que comprende un compuesto que contiene hidroxí seleccionado de agua, alcohol, fenol y mezclas de los mismos, en un disolvente seleccionado de entre el grupo que consiste en benceno, tolueno, xilenos,

pentano, hexano, octano, decano, THF y mezclas de los mismos a una temperatura en el intervalo de 121°C a 316°C (de 250°F a 600°F).

5 Los catalizadores sólidos dados a conocer en esta invención son catalizadores de óxido mixto compuesto de dos a cuatro elementos diferentes del grupo IV, V y VI de la Tabla Periódica, preferiblemente Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, V, Bi y Si soportados sobre materiales porosos tales como sílice, que tienen grupos hidroxilo superficiales. Los catalizadores de alcóxido metálico soportado o de alcóxido de metal mixtos del Grupo IV y V de alcóxidos de metal, tales como alcóxidos de titanio, alcóxidos de circonio, alcóxidos de vanadio, alcóxidos de niobio, VO(OR)₃ u oligómeros de oxoalcóxido, y similares constituyen un grupo catalizador preferido.

10 En general, los catalizadores heterogéneos son más deseables en comparación con el catalizador homogéneo, debido a las dificultades implicadas en el reciclado de los catalizadores homogéneos. Sin embargo, todos los catalizadores heterogéneos finalmente se desactivan. Los catalizadores desactivados deben ser reemplazados ya sea con catalizador fresco o regenerado in situ sin demasiada dificultad.

15 Para los fines de la presente descripción, la expresión "modo de fase dual" significa cualquier proceso que tiene tanto una fase líquida como de vapor presente en la zona de reacción independientemente de los medios para lograr las fases vapor y líquida que incluyen "destilación reactiva", "destilación catalítica", ebullición y la reacción simultánea y destilación fraccionada en una columna. La expresión "soporte tratado" o "sílice tratada" se entiende que significa un soporte que tiene una población optimizada de grupos hidroxilo superficiales para una superficie dada para la preparación de los catalizadores descritos en el presente documento.

20 Según una realización preferida del método de reactivación, los grupos hidroxilo de la superficie se han aumentado por tratamiento del soporte con una solución de base para obtener el número máximo de grupos hidroxilo sin degradar la integridad física y la fuerza del soporte.

Según una realización preferida, el soporte es sílice y los grupos hidroxilo superficiales se han incrementado mediante el tratamiento del soporte con una solución acuosa de metal alcalino.

Según una realización preferida, el soporte es sílice y comprende menos de 0,05% en peso de Na.

25 Según una realización preferida, el fluido que comprende un compuesto que contiene hidroxilo se selecciona de metanol, etanol y una mezcla de los mismos.

Según una realización preferida, el fluido que comprende un compuesto que contiene hidroxilo comprende un alcohol y comprende agua en una cantidad de hasta 80% en peso.

Breve descripción de los dibujos

30 La figura es una representación esquemática de una realización de un proceso que no es parte de la presente invención.

Descripción detallada

Esta invención se refiere a un método de reactivación de una composición de catalizador de transesterificación sólida o desproporción.

35 La composición se selecciona del grupo que consiste en óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos o alcóxidos de dos a cuatro elementos del grupo IV, V y VI de la Tabla Periódica soportada sobre un soporte de material poroso que tiene grupos hidroxilo de superficie seleccionados a partir de sílice, zirconia, titania, titania-sílice, sílice-alúmina y sílice-óxido de circonio, el soporte que ha sido desactivado por el polímero depositado sobre el mismo, comprendiendo el método poner en contacto el catalizador desactivado con un fluido que comprende un compuesto que contiene hidroxilo seleccionado de entre agua, alcohol, fenol y mezclas de los mismos, en un disolvente seleccionado de entre el grupo que consiste en benceno, tolueno, xilenos, pentano, hexano, octano, decano, THF y mezclas de los mismos a una temperatura en el intervalo de 121°C a 316°C (de 250°F a 600°F).

45 En lo siguiente se hará referencia a un procedimiento para la producción de carbonato de diarilo que utiliza una pluralidad de zonas de reacción que comprende una zona de reacción primaria y una secundaria. Este proceso, que no forma parte de la presente invención, comprende:

(a) suministrar a dicha zona de reacción primaria un carbonato de dialquilo y un compuesto hidroxilo aromático;

(b) mantener la zona de reacción primaria en condiciones de fase doble y de reacción propicias para la formación de carbonato de alquil arilo;

50 (c) transesterificar el carbonato de dialquilo con el compuesto hidroxilado aromático en presencia de un catalizador sólido seleccionado del grupo que consiste en de dos a cuatro elementos del grupo IV, V y VI de la Tabla Periódica soportado en un material poroso que tiene grupos hidroxilo de superficie;

- (d) recuperar una corriente de producto de fase dual de la zona de reacción primaria;
- (e) separar la corriente de producto en fase dual de (e) para recuperar en forma de vapor el alcohol de alquilo y el carbonato de alquil arilo líquido;
- 5 (f) mantener la zona de reacción secundaria en condiciones de fase dual y de reacción propicias para la desproporción de carbonato de alquil arilo a carbonato de diarilo;
- (g) desproporcionar el carbonato de alquil arilo en presencia de un catalizador sólido seleccionado del grupo que consiste en de dos a cuatro elementos del grupo IV, V y VI de la Tabla Periódica soportado en material poroso que tienen grupos hidroxilo de superficie;
- (h) recuperar una corriente de producto de fase dual de la zona de reacción secundaria; y
- 10 (i) separar la corriente de producto en fase dual de (h) para recuperar un componente en forma de vapor que comprende carbonato de aril alquilo y un producto líquido que comprende carbonato de diarilo.
- El proceso puede comprender, además, los siguientes pasos adicionales:
- (j) separar el carbonato de diarilo por destilación; y
- (k) reciclar el carbonato de aril alquilo a la zona de reacción secundaria.
- 15 Los reactores de fase dual se pueden introducir en el proceso antes mencionado para llevar a cabo la transesterificación y desproporción para establecer las siguientes condiciones de proceso para la producción de DPC:
- (1) alimentar esencialmente con una corriente libre de etanol al reactor de transesterificación;
- (2) reducir al mínimo DEC en la corriente de alimentación al reactor de desproporción;
- 20 (3) llevar a cabo la transesterificación en presencia de fenol, tal que la relación molar del fenol a EPC sea mayor que 0,2, preferiblemente mayor que aproximadamente 0,3, lo más preferiblemente mayor que aproximadamente 0,35;
- (4) realizar la desproporción en presencia de fenol para una relación molar de fenol a DPC en el intervalo de 0,05 a 10, preferiblemente de 0,1 a 6 y una relación de fenol a EPC en moles de 0,01 a 6;
- 25 (5) introducir opcionalmente una cantidad traza de agua en la zona de reacción catalítica de desproporción en una cantidad de hasta 0,3% en peso, preferiblemente de hasta 0,1% en peso,
- (6) capitalizar en ausencia de un azeótropo DEC/etanol para separar DEC del etanol;
- (7) esencialmente eliminar los puntos fríos en las zonas de reacción catalítica;
- (8) eliminar el reciclado del catalizador, la separación del catalizador, y la adición continua de la preparación del catalizador;
- 30 (9) mezclar eficazmente los reactivos y productos; y
- (10) preferiblemente mantener la presencia tanto de fases vapor como líquidas en las zonas de reacción para eliminar un producto de reacción de ebullición bajo en una fase gaseosa para obtener una alta conversión, no limitada por la constante de equilibrio.
- 35 Los reactores de lecho fijo son operados en el modo de fase dual, lo que significa coexistencia de vapor y líquido en las zonas de reacción creando una condición de ebullición en la zona de reacción catalítica de un reactor de fase dual que es deseable. Sin embargo, operar el reactor de fase dual en condiciones de ebullición no es necesario siempre y cuando ambas fases gaseosa y líquida coexistan en la zona de reacción.
- La dirección del flujo en un reactor de fase dual puede ser ya sea descendente o ascendente. Se prefiere un flujo descendente. Además, los reactores de doble fase de lecho fijo tienen bucles de recirculación. Un reactor de punto de ebullición de flujo descendente se hace funcionar preferiblemente para tener una caída de presión negativa, lo que significa una presión más baja en la parte inferior del lecho del catalizador que la parte superior del lecho del catalizador. La caída de presión negativa se crea por la alta velocidad de flujo másico de la mezcla de vapor-líquido a través de un lecho de catalizador heterogéneo fijo en la zona de reacción catalítica. La caída de presión negativa es deseable pero no necesaria. Una caída de presión de aproximadamente 4,524 Pa/m (0,2 psi por pie) o más es preferible.
- 40
- 45 La operación de un reactor de fase dual en condiciones de punto de ebullición tiene varias ventajas respecto al funcionamiento de un reactor tradicional de lecho fijo; a saber:

el transporte de masa de los reactivos de la fase en masa en las partículas de catalizador y el transporte de los productos de reacción de los poros interiores de las paletas moldeadas de catalizador en la zona de reacción catalítica,

la mezcla lateral de los reactivos y de los productos en la fase en masa,

- 5 el desarrollo de ninguna o una insignificante caída de temperatura o puntos calientes en una zona de reacción catalítica, ya sea para la reacción endo- o exotérmica, y

la eliminación de productos de reacción ligeros del medio de reacción líquida en la fase de gas, lo que resulta en una dirección de equilibrio favorable.

- 10 A una temperatura de reacción dada y velocidad de flujo en la zona de reacción catalítica, las condiciones de reacción de ebullición en la zona de reacción catalítica se crean mediante el control de la presión, que está determinada por la composición del medio de reacción. Opcionalmente se puede optar por utilizar un menor punto de ebullición para crear mejores condiciones de ebullición en la zona de reacción catalítica, cuando el punto de ebullición del reactivo o producto está cerca o es mayor que la temperatura de reacción pretendida.

- 15 Este proceso es particularmente útil para las reacciones en las que el punto de ebullición del producto de reacción es superior a la temperatura de reacción o está demasiado cerca de la temperatura de reacción de tal manera que no habrá volumen de la fase gaseosa, o será insuficiente, en la zona de reacción bajo las condiciones de reacción. Los ejemplos de tal reacción incluyen la producción de carbonato de difenilo, mediante la desproporción de carbonato de etilfenilo o carbonato de metil fenilo o la producción de bis-(2-etil-1-hexil) carbonato mediante la
 20 reacción de transesterificación de un carbonato de alquilo con 2-etil-1-hexanol. La temperatura de reacción preferida es de aproximadamente 93°C a 204°C (de 200° a 400°F). Ya que DMC y DEC ebullicen a temperaturas superiores a aproximadamente 152°C (305°F), la creación de una fase de vapor en un gran reactor de lecho fijo comercial se hace difícil a caudales líquidos relativamente altos. Al controlar el flujo de volumen de vapor en el reactor a una
 25 velocidad de flujo dada de la mezcla de reacción líquida en un reactor de fase dual como se describe en la descripción relacionada con el proceso, se vuelve relativamente fácil crear el volumen apropiado de fase gaseosa en la zona de reacción en las condiciones de reacción dadas y mantener una operación de reactor en estado estacionario.

Las ventajas significativas obtenidas respecto a los procesos de la técnica anterior son:

- (a) alta productividad de los productos deseados,
 (b) alta selectividad de los productos deseados,
 30 (c) no hay separación de catalizador de la corriente de producto de reacción,
 (d) excelente vida del catalizador,
 (e) un menor consumo de energía y
 (f) fácil regeneración del catalizador desactivado.

- 35 La alimentación al reactor de transesterificación comprende preferiblemente fenol fresco y DEC, y una corriente de reciclado mixta que contiene DEC, PhOH y EPC. Una corriente de alimentación esencialmente libre de etanol al reactor de transesterificación crea condiciones favorables para la conversión de fenol y una alta velocidad de reacción. Esto también es cierto para corriente de alimentación esencialmente libres de DEC al reactor de desproporción. Prácticamente no hay puntos fríos en las zonas de reacción catalíticas, lo cual es importante para
 40 mantener las velocidades de reacción constantes. Puesto que hay tanto fases de vapor como líquidas en las zonas de transesterificación y de reacción de desproporción en los reactores de fase dual, los productos de reacción ligeros (etanol y DEC en cada zona de reacción) se vaporizan a una fase gaseosa que crea condiciones favorables para una alta productividad de los productos deseados. Como no hay exposición de los reactivos o productos a innecesariamente altas temperaturas en presencia de catalizador, hay menos subproductos no deseados, lo que
 45 hace que sea más fácil y más barato purificar la corriente de producto bruto DPC. Debido a que la corriente de alimentación a la zona de reacción de desproporción puede estar compuesta de compuestos de bastante altos puntos de ebullición, tales como EPC o MPC, el nitrógeno, un componente de bajo punto de ebullición o ambos son introducidos en la zona de reacción para crear suficiente volumen de fase gaseosa en la zona de reacción. Ejemplos de tales componentes de bajo punto de ebullición son éter etílico, éter propílico, éter dimetílico, metano, etano, propano, butano, hexano, heptano, tolueno, y xilenos.

- 50 Preferiblemente todos, o al menos una parte sustancial de los componentes de bajo punto de ebullición, se introducen en la zona de reacción como un super gas calentado. Dado que el etanol y DEC no forman un azeótropo, la separación de DEC para el reciclaje da como resultado un menor consumo de energía y un menor coste de construcción en comparación con los procesos comerciales existentes donde DPC se produce a partir de DMC y fenol.

Hay dos o tres zonas de reacción. En la primera zona de reacción, un alquil aril carbonato, tal como EPC se produce por transesterificación de DEC con fenol. En la segunda zona de reacción, se produce DPC mediante la realización de la desproporción de EPC. Las zonas de reacción comprenden dos reactores de lecho fijo. Opcionalmente, tres zonas de reacción pueden comprender tres reactores de lecho fijo o dos reactores de lecho fijo y un reactor de columna de destilación catalítica. Los reactores se cargan con uno o dos diferentes catalizadores heterogéneos.

Ejemplos de carbonatos orgánicos producidos por el proceso arriba mencionado son DPC, EPC, MPC, DEC, DMC, bis-(2-etilhexil) carbonato; y carbonatos de ácidos grasos mono-glicéridos. El presente procedimiento es particularmente útil en la producción de carbonato de difenilo (DPC) a partir de DEC y fenol. Aunque DEC es el carbonato de dialquilo preferido para la producción de DPC, se entiende que el proceso también es útil para la producción de DPC mediante el uso de DMC o cualquier otro carbonato de alquilo o carbonato de alquil arilo.

Para evitar un calentamiento excesivo del calderín mientras se lleva a cabo la transesterificación y desproporción en el reactor de columna de destilación catalítica, un componente de bajo punto de ebullición o una mezcla de componentes de bajo punto de ebullición pueden ser bombeados directamente en el calderín. Por lo tanto, esta técnica es una parte del presente procedimiento para la producción de diversos carbonatos orgánicos para ambos catalizadores sólidos y el catalizador homogéneo usado en un proceso. Esta técnica no se ha descrito en la técnica anterior para la producción de carbonatos orgánicos tales como DPC, DEM, y DEC.

Los catalizadores que se utilizan en el método de reactivación de la presente invención son óxidos mixtos, hidróxidos, oxihidróxidos y alcóxidos de los elementos del Grupo IV, V y VI que están soportados sobre soportes de un material poroso que tiene grupos hidroxilo de superficie seleccionados de sílice, zirconia, titania, titania-sílice, sílice-alúmina y sílice-óxido de circonio. Los catalizadores de óxido mixto pueden ser combinaciones de dos, tres o cuatro elementos elegidos entre Mo, Nb, Ti, V, Zr, Bi, y Si. Estos elementos se depositan en formas de óxido o hidróxido o de oxihidróxido sobre un soporte poroso tal como sílice, zirconia, y titania. Los soportes pueden ser peletes, gránulos, extruidos, esferas, y similares, en tamaños de desde aproximadamente 1 a aproximadamente 5 mm. La deposición puede llevarse a cabo en una sola etapa o múltiples etapas. Los ejemplos de los catalizadores de óxidos mixtos son $Nb_2O_3 - TiO_2$, $V_2O_3 - TiO_2$, $MoO_3 - TiO_2$, $TiO_2 - ZrO_2$, $Nb_2O_5 - V_2O_3$, $MoO_3 - V_2O_5$, $MoO_3 - ZrO_2$, $TiO_2 - ZrO_2 - SiO_2$, $TiO_2 - Nb_2O_5 - SiO_2$, $MoO_3 - Nb_2O_5 - TiO_2$, $V_2O_5 - Nb_2O_5 - TiO_2$, $MoO_3 - Nb_2O_5 - SiO_2$, $TiO_2 - Bi_2O_3 - SiO_2$, $MoO_3 - Nb_2O_5 - ZrO_2$, $TiO_2 - Nb_2O_5 - Bi_2O_3$, $MoO_3 - V_2O_5 - TiO_2$, $TiO_2 - Bi_2O_3 - SiO_2$, $MoO_3 - Bi_2O_3 - SiO_2$, $TiO_2 - ZrO_2 - Bi_2O_3 - SiO_2$, y $TiO_2 - ZrO_2 - Nb_2O_5 - Bi_2O_3 - SiO_2$.

El procedimiento general para la preparación de estos catalizadores de óxidos mixtos son la impregnación y la co-precipitación o una combinación de estos dos, que se lleva a cabo en una sola etapa o múltiples etapas. Uno puede realizar la impregnación de uno, dos o tres componentes de metal sobre un soporte poroso o sobre un soporte de óxido mixto preparado por co-precipitación. La impregnación se puede realizar en una etapa o múltiples etapas.

Los productos de co-precipitación y los productos de impregnación obtenidos en formas en polvo se someten a un tratamiento térmico adecuado a temperaturas de aproximadamente 150° a aproximadamente 600°C. Los materiales en polvo se forman en un tamaño adecuado de aproximadamente 1 a 5 mm para el reactor de lecho fijo. Los materiales conformados se calcinan a una temperatura de 200°C a aproximadamente 750°C, preferiblemente de aproximadamente 250° a aproximadamente 600°C en aire. Opcionalmente, uno o dos componentes de metal pueden ser depositados sobre un material conformado preparado por un método de co-precipitación o impregnación, ya sea en forma de polvo o forma conformada y luego calcinarse a de 200°C a aproximadamente 750°C, preferiblemente de aproximadamente 250° a aproximadamente 600°C en aire. La co-precipitación y la impregnación puede llevarse a cabo en fase acuosa o en fase orgánica, tales como hidrocarburos, éteres, cetonas, alcoholes, y mezclas de estos.

Cuando la precipitación se lleva a cabo en fase orgánica, se utilizan preferiblemente compuestos organometálicos. Por ejemplo, dos soluciones diferentes de diferentes compuestos organometálicos se añaden a un disolvente orgánico adecuado simultáneamente con agitación vigorosa bajo condiciones de precipitación a temperaturas adecuadas. A veces, una tercera solución es necesaria durante la adición o después para causar la gelificación o precipitación. Un ejemplo de la tercera solución es agua, solución de agua básica o ácida en un disolvente orgánico adecuado tal como alcohol, éter, cetona, éster orgánico, o mezclas de éstos. Otro método opcional es la adición simultánea primera de una solución organometálica y una tercera solución a la segunda solución organometálica con agitación fuerte. Si es necesario, los precipitados se envejecen a una forma de temperatura adecuada de aproximadamente 25° a aproximadamente 200°C durante de 30 minutos en aproximadamente 30 horas en un medio adecuado. A veces, un producto coprecipitado en medio acuoso se envejece en un medio orgánico neutro, ligeramente ácido o básico.

El medio de envejecimiento puede o no puede contener una cantidad menor de agua dependiendo de la naturaleza del material a ser envejecido. El medio de envejecimiento podría ser ligeramente ácido, ligeramente básico o neutro. El producto envejecido se seca a una temperatura de aproximadamente 100° a aproximadamente 400°C y después se calcina a una temperatura de aproximadamente 250° a aproximadamente 750°C. Si es necesario, la impregnación de uno o dos elementos en un soporte adecuado se lleva a cabo mediante el uso de una solución orgánica que contiene uno o dos compuestos organometálicos o una solución acuosa que contiene uno o dos compuestos. Opcionalmente, se pueden realizar múltiples impregnaciones mediante el uso de diferentes soluciones.

Sin embargo, en el procedimiento anteriormente mencionado se puede optar por utilizar cualquier catalizador heterogéneo dado a conocer en la técnica anterior, siempre y cuando el catalizador sea adecuado para un reactor de lecho fijo para el funcionamiento de un reactor comercial de gran tamaño. Ejemplos de catalizadores heterogéneos descritos en la técnica anterior son óxido de titanio, TS-1, Ti-MCM-41, óxido de molibdeno, óxido de vanadio, óxido de niobio, óxido de plomo, y óxido mixto MgLA, según sea apropiado y preferiblemente soportado como se describe en el presente documento.

Es importante que un soporte deba tener grupos hidroxilo en la superficie. La sílice es un soporte preferido. La expresión "soporte tratado" o "sílice tratada" se entiende que significa un soporte que tiene una población optimizada de grupos hidroxilo superficiales para una superficie dada para la preparación de los catalizadores descritos en el presente documento. Dependiendo de cómo se prepara la sílice, la sílice puede no tener un número suficiente de grupos hidroxilo superficiales en una superficie dada. Para una sílice tal, la sílice se trata para introducir grupos hidroxilo de la superficie adicionales con una solución de una base acuosa y después se lava a fondo con agua, seguido de calcinación a una temperatura de 280° a 650°C, antes de su uso. Opcionalmente se puede intentar rehidratar un soporte de sílice disponible comercialmente. La sílice rehidratada se calina a una temperatura de 280° a 650°C para optimizar la densidad de población de los grupos hidroxilo de la superficie antes de su uso. Por lo tanto, el soporte de sílice preferido utilizado para la preparación de un catalizador sólido es "sílice tratada". De acuerdo con una realización del método de reactivación, una clase de soportes preferidos, en particular los soportes de sílice, son los que han tenido más grupos hidroxilo de superficie por el tratamiento con una solución de base como se ha descrito para obtener el número máximo de grupos hidroxilo sin degradar la integridad física y la fuerza del soporte. El control del contenido de sodio en el soporte de sílice es muy importante para la preparación de carbonatos aromáticos tales como EPC y DPC, porque las impurezas básicas, tales como los óxidos de metal alcalino, sobre la sílice provoca reacciones secundarias no deseadas y tiende a causar inestabilidad del catalizador. El metal alcalino en el soporte de sílice causa inestabilidad en el comportamiento del catalizador y las reacciones secundarias no deseadas para la transesterificación y desproporción, que produce alquil aril carbonato y carbonato de diario. El soporte de "sílice tratada" preferido tendrá menos de aproximadamente 0,05% en peso de Na, preferentemente menos de aproximadamente 0,03% en peso de Na. El tratamiento de sílice con una solución de metal alcalino acuoso tiene un beneficio adicional de la ampliación de los poros. Sin embargo, demasiada lixiviación de la sílice de soporte de sílice durante el tratamiento con una solución de metal alcalino puede causar el problema de mantener la integridad física y la fuerza.

Otros catalizadores que pueden ser usados en el método de esta invención son catalizadores de alcóxido de metal soportado o alcóxido de metal mixtos, que se preparan mediante la unión de alcóxidos de metales a materiales de soporte porosos a través de enlaces de puente de oxígeno. Los materiales de soporte porosos deben tener grupos hidroxilo de la superficie, que reaccionan con grupos alcoxi para la formación de enlaces por puentes de oxígeno. El soporte preferido es sílice tratada, que tiene menos de aproximadamente 0,05% en peso de Na, preferentemente menos de aproximadamente 0,03% en peso de Na. La optimización de la población de los grupos hidroxilo de la superficie del soporte de sílice es muy importante para crear sitios estables, fuertemente anclados de alcóxido de metal activos, ya que la calcinación a no altas temperaturas está implicada en la unión de átomos de metal activo a la superficie de la sílice por medio de enlaces por puentes de M - O - Si. Maximizar el número de enlaces por puentes de M - O - Si es altamente deseable.

Por lo tanto, una población optimizada de grupos hidroxilo para una superficie dada incluye el número máximo de grupos hidroxilo que se pueden obtener para el área de superficie dada dentro de las limitaciones de contenido de metal alcalino y fuerza del soporte, como se describe anteriormente.

Los alcóxidos de metal preferidos son alcóxidos de metal del Grupo IV y V, tales como alcóxidos de titanio, alcóxidos de circonio, alcóxidos de vanadio, alcóxidos de niobio, y similares. Los alcóxidos de metal del Grupo V incluyen un alcóxido valente inferior, tal como el tetraalcóxido y un oxitrialcóxido, tal como VO(OR)₃ u oligómeros de oxoalcóxido. Los soportes utilizados en el método de la invención son sílice, zirconia, titania, titania-sílice, sílice-alúmina, y sílice-óxido de circonio. La utilización de sílice tratada es especialmente importante para la preparación de catalizadores de alcóxido de metal soportado. Un catalizador de alcóxido en un soporte puede tener uno o dos alcóxidos metálicos diferentes.

Los catalizadores de alcóxido de metal heterogéneos se preparan poniendo en contacto una solución de alcóxido de metal o una solución mixta de dos alcóxidos metálicos diferentes con un soporte tal como sílice a temperatura de aproximadamente -7°C a aproximadamente 204°C (de aproximadamente 20 a aproximadamente 400°F), preferentemente de aproximadamente 4°C a aproximadamente 149°C (de aproximadamente 40° a aproximadamente 300°F). La solución de alcóxido se prepara disolviendo uno o dos alcóxidos metálicos diferentes en un disolvente. El disolvente no debe interferir con la reacción de formación del puente de oxígeno de ninguna forma. Ejemplos de tales disolventes son hidrocarburos, éteres, cetonas, alcoholes y mezclas de los mismos. Cuando dos alcóxidos metálicos diferentes están soportados sobre un soporte, opcionalmente dos soluciones de alcóxido de metal diferentes se preparan y se hacen reaccionar con un soporte en secuencia.



donde

$n = 4 \text{ ó } 5$, $x = 1, 2, 3 \text{ ó } 4$ y R = grupo alquilo o arilo

El alcóxido de titanio soportado es un catalizador ácido. La mayor actividad de catalizador de alcóxido de titanio soportado sobre sílice en comparación con el alcóxido de titanio en catalizador homogéneo se atribuye a una mayor acidez del Ti^{4+} soportado. La acidez del catalizador juega un papel importante para las reacciones de transesterificación catalizada por el ácido y desproporción en la producción de carbonatos aromáticos.

Es posible preparar un catalizador de alcóxido metálico soportado in situ como un método opcional. Los reactores se cargan con un soporte tratado. Las soluciones de alcóxido de metal se hacen circular a través del reactor a una temperatura desde la ambiente a aproximadamente 204°C (aproximadamente 400°F). Después de la formación de un catalizador de alcóxido metálico soportado, cualquier disolvente restante se drena de los reactores. Después de lavar los reactores con un disolvente adecuado tal como etanol, pentano, o tolueno y, opcionalmente, un tratamiento térmico de los catalizadores en el flujo de un gas inerte tal como nitrógeno a una temperatura de aproximadamente 27°C a aproximadamente 204°C (de aproximadamente 80° a aproximadamente 400°F), preferiblemente de aproximadamente 38°C a aproximadamente 177°C (de aproximadamente 100° a aproximadamente 350°F), los catalizadores se leen para la transesterificación y desproporción. Para la preparación de catalizadores de alcóxido de metal soportado o de metal mixtos, es especialmente importante usar un "soporte tratado". Un ejemplo de un soporte tratado es la sílice tratada que se describe anteriormente.

En el proceso, se observó la desactivación de los catalizadores heterogéneos. Esto es especialmente cierto para la reacción de desproporción de carbonatos de alquil arilo, tales como MPC, EPC, etc. Se observó que la causa de la desactivación del catalizador es la deposición de polímeros pesados sobre el catalizador sólido, que bloquea los sitios activos del catalizador y rellena los poros del catalizador. El catalizador desactivado es o bien de color marrón oscuro o negro, dependiendo del grado de deposición del polímero. La velocidad de desactivación para un catalizador heterogéneo dado es mucho más rápida para una reacción de desproporción que para una reacción de transesterificación. Se descubrió que el catalizador desactivado podía ser regenerado in situ por la despolimerización de los polímeros depositados sobre el catalizador poniendo en contacto el catalizador desactivado con un compuesto que contiene un grupo hidroxilo, tal como vapor, metanol, etanol, fenol, o mezclas de compuestos hidroxilo a una temperatura elevada como se describe abajo. Según el método de la invención, se utiliza una solución del compuesto hidroxilo en un disolvente. Según el método de la invención, los disolventes son benceno, tolueno, xileno, pentano, hexano, octano, decano, THF o mezclas de disolventes. Se requiere el uso de un disolvente para la despolimerización de polímeros depositados sobre el catalizador desactivado. El catalizador regenerado se seca preferiblemente a una temperatura de 93°C a aproximadamente 260°C (de 200° a aproximadamente 500°F) en un flujo de gas inerte (por ejemplo, nitrógeno) antes de su uso. La regeneración del catalizador con compuestos que contienen hidroxilo se llevó a cabo mediante el tratamiento de catalizadores desactivados in situ en el flujo de una solución de alcohol o agua-alcohol o con vapor a una temperatura de 121°C a 316°C (de 250° a 600°F), preferentemente desde 132°C a 232°C (de 270° a 450°F). El tratamiento de los catalizadores desactivados se puede realizar tanto con solución alcohólica como con vapor. Por ejemplo, un catalizador desactivado se puede tratar primero con alcohol o solución de alcohol y luego con vapor o en el orden inverso. Es preferible llevar a cabo la regeneración del catalizador bajo presión suficiente para que al menos, quede alguna fase líquida presente en el lecho de catalizador. El alcohol preferido es metanol, etanol o una mezcla de estos dos. Opcionalmente, una solución de alcohol puede contener agua en una cantidad de hasta 80% en peso, preferiblemente hasta 20% en peso, más preferiblemente hasta 5%. La corriente del reactor de despolimerización contiene fenol, DEC, EPC y cantidades traza de fenol y productos pesados como productos de reacción de la despolimerización.

Para utilizar un éter de glicol para lavar los polímeros sobre el catalizador y mejorar la selectividad, el disolvente como se describe anteriormente, se introduce como componente de la mezcla de reacción a una zona de reacción catalítica y se separa de la mezcla de reacción para su reciclaje. Los ejemplos de tales disolventes de éter son éter dietílico de etilen glicol, éter dimetílico de etilenglicol, éter dietílico de dietilenglicol, éter dimetílico de dietilenglicol, etc.

Sorprendentemente, se descubrió que esta desactivación del catalizador podía ser aliviada mediante la realización de la reacción de desproporción en presencia de un compuesto hidroxilo aromático, tal como fenol. Además, hay un beneficio adicional al realizar la desproporción en presencia de una cantidad traza de agua en la zona de reacción catalítica en una cantidad de hasta 0,3% en peso, preferiblemente hasta 0,10%. Parece ser que la parte sustancial de polímeros pesados depositados sobre los catalizadores son policarbonatos. La realización de la desproporción en presencia de un compuesto de hidroxilo aromático o tanto del compuesto de hidroxilo aromático como una cantidad traza de agua en la zona de reacción catalítica da como resultado un rendimiento del catalizador estable aceptable. Sin embargo, se entiende que el exceso de un compuesto hidroxilo aromático da como resultado una inaceptablemente baja tasa de producción de DPC debido a la naturaleza de equilibrio de la reacción de transesterificación. Por lo tanto, el mantenimiento de la relación molar del compuesto hidroxilo aromático frente a DPC de 0,05 a 10, preferiblemente de 0,1 a 6, en la zona de reacción de desproporción es esencial para asegurar tanto un largo tiempo de ciclo del catalizador aceptable y una buena productividad de DPC. Para la reacción de transesterificación, la relación molar de fenol frente a DEC es mantenida mayor que 0,2, preferiblemente mayor que aproximadamente 0,3, lo más preferiblemente mayor que aproximadamente 0,35.

Un ejemplo del diagrama de flujo del proceso esquemático para la producción de DPC se ilustra en la figura. Hay dos reactores de fase dual de lecho fijo y cinco columnas de destilación. El primer reactor de fase dual 38 es principalmente para la reacción de transesterificación para producir EPC a partir de DEC y fenol. El segundo reactor de fase dual 37 es principalmente para la reacción de desproporción para producir DPC a partir de EPC. Ambos reactores de fase dual 38 y 37 se cargan con, ya sea un catalizador heterogéneo u opcionalmente dos diferentes catalizadores heterogéneos descritos en este documento. Opcionalmente se pueden introducir reactores adicionales de lecho fijo (no mostrado) en serie entre 38 y 37. El principal objetivo de este reactor adicional es producir EPC adicional. La corriente de alimentación fresca de fenol 1 y la corriente de alimentación de DEC fresca 2 se mezclan con las corrientes de recirculación 11 y 25, y luego se introducen en el reactor de fase dual 38 a través de la línea 3. Opcionalmente una corriente de gas nitrógeno se introduce en 38 a través de la línea 4. El producto EPC y el etanol co-producto se producen mediante la realización de la transesterificación en 38. En el reactor 38, el etanol co-producto se vaporiza en la fase gaseosa. La corriente efluente del reactor 5 se introduce a la primera columna de destilación 30 a través de las líneas 5, 6 y 7. El etanol se elimina en la columna 30 a la corriente de cabeza 8 con una pequeña cantidad de DEC. La corriente 8 se enfría parcialmente y luego se introduce en el tambor de separación gas-líquido 36, y la corriente de gas 9 se recicla al reactor 38 y 37. La corriente líquida 10 (etanol) a partir de 36 se recicla a la planta de DEC para producir DEC. Una corriente de extracción lateral 11 de la columna 30, que se compone de DEC, fenol y EPC, se recicla de nuevo al reactor 38 a través de la línea 3. Opcionalmente, se puede elegir colocar un lecho de catalizador 101 en la sección inferior de la columna 30 por debajo del punto de extracción lateral para la conversión adicional de fenol a EPC. La columna de destilación 30 está diseñada y se opera de modo que la corriente de extracción lateral 11 está esencialmente libre de etanol. El bucle de reciclado para el reactor de fase dual 38 comprende las líneas 5, 6 y 7, columna 30, y las líneas 11 y 3. La corriente de fondo 12 de la columna 30 se introduce en el segundo reactor de fase dual 37 a través de las líneas 13 y 14. La corriente 12 contiene EPC y fenol. Pero también contiene pequeñas cantidades de DPC y el subproducto fenetol. La columna 30 también está diseñada y operada para minimizar DEC en la corriente de cola 12. La corriente 12 se combina con la corriente de reciclado 19 a la corriente 13. La corriente 13 se combina con la corriente de gas nitrógeno 15 a la corriente 14, que se introduce a 37. El producto DPC y el co-producto DEC son producidos en el reactor 37 mediante la realización de la desproporción de EPC. DEC en el reactor 37 se vaporiza a la fase de gas. El vapor efluente del reactor 16 se introduce en la segunda columna de destilación 32. La corriente 16 se compone principalmente de DEC, EPC, fenol, DPC, y pequeñas cantidades de etanol y subproductos. El etanol y DEC en la corriente 16 se eliminan junto con el vapor en la columna 32 como corriente de cabeza 17, que se introduce a la primera columna 30 a través de la línea 7. La corriente de cola 18 de la columna 32 se divide en dos corrientes 19 y 20. La corriente 19 se recicla de nuevo al segundo reactor 37 a través de líneas 13 y 14. El bucle de reciclado para el segundo reactor de fase dual 37 comprende la línea 16, la columna 32, y las líneas 18, 19, 13 y 14. La otra corriente 20 se introduce a la tercera columna de destilación 34, donde el restante DEC en la corriente se recupera como corriente de cabeza 21, que se envía a la primera columna 30 a través de las líneas 6 y 7. Una corriente de extracción lateral 22 de 34 se introduce en la cuarta columna de destilación 35 para eliminar el subproducto fenetol como la corriente de cabeza 24. La corriente de cola 25 de la columna 35 se recicla a 38. Opcionalmente, la corriente de cola 25 de 35 se puede reciclar a la primera columna 30 a través de las líneas 31, 21, 5, 6, y 7. La corriente de cola 23 de 34 se introduce a la columna de destilación 33 para recuperar el producto DPC. La corriente de cabeza 26, que se compone principalmente de EPC, se recicla al reactor de desproporción 37 por medio de la línea 14. La columna 33 se opera bajo presión sub-atmosférica. La corriente de cola 27 de 33 es la corriente de DPC en bruto. Uno puede optar por utilizar otro material, tal como éter dietílico, éter dimetílico, isopentano o butano, en lugar de gas nitrógeno o para sustituir parcialmente el gas nitrógeno para el funcionamiento de los dos reactores de fase dual, 38 y 37.

Ejemplo de control 1

Un catalizador de óxido de titanio (9,2% en peso) soportado sobre sílice se preparó de acuerdo con la técnica anterior (documento WO 03/066569). Se disolvieron 3,839 g de $Ti(OC_4H_9-n)_4$ en 90 ml de tolueno seco. Se pre-secó sílice granular (malla +8, 655 ppm de Na en peso, 300 m^2/g de BET SA y 1 cc/g PV) a 330°C durante 2 horas en aire. La solución de butóxido de titanio se sometió a reflujo con 25 ml (9,159 g) de los gránulos de sílice secos en solución de tolueno en ebullición en un matraz de 200 ml con un condensador. Después de aproximadamente 6 horas de reflujo, el exceso de tolueno en el matraz se retiró por ebullición fuera del matraz. La sílice soportada de butóxido de titanio se recuperó del matraz y se secó a 120°C en un horno de vacío durante 1,5 horas. La sílice seca se calcinó a 500°C durante 2 horas. El producto calcinado era un papel de gránulo blanco. El peso total de catalizador fue de 9,67 g. Este es el catalizador A.

Ejemplo 2

Un catalizador de óxido de niobio/titanio mixto soportado sobre sílice se preparó como se ha descrito anteriormente. 0,592 g de $Nb(OC_4H_9-n)_5$ se disolvió en 80 ml de tolueno. La sílice granular utilizada en el Ejemplo de Control 1 se secó a 320°C durante 2 horas en aire. 25 ml (9,27 g) de esta sílice seca se sometió a reflujo con la solución de butóxido de niobio anterior. Después de 5,5 horas de reflujo de la misma manera que en el Ejemplo de Control 1, el exceso de tolueno se drenó fuera del matraz. Una solución de agua en metanol preparada mezclando 0,209 g de agua con 120 ml de metanol se vertió en un matraz y después la solución se sometió a reflujo en metanol en ebullición durante una hora. El exceso de metanol se drenó fuera del matraz. Una solución de tetrabutóxido de titanio preparada disolviendo 3,56 g de butóxido de titanio en 90 ml de tolueno se vertió en el matraz y a continuación el contenido en el matraz se sometió a reflujo en tolueno en ebullición durante 5,5 horas. El exceso de

tolueno en el matraz se hirvió fuera del matraz. El material en el matraz se recuperó del matraz y se secó a 120°C en un horno de vacío durante 1,5 horas. La sílice seca se calcinó a 500°C durante 2 horas. La apariencia del producto calcinado era diferente del catalizador en el Ejemplo de Control 1. Parecía más como un soporte de sílice granular que el catalizador de papel blanco en el Ejemplo de Control 1. El peso total del catalizador fue 10,28 g. Este es el catalizador B.

Ejemplo 3

En este ejemplo, se utilizó sílice tratada para preparar un catalizador de óxido de titanio/niobio mixto soportado sobre sílice. Un catalizador de óxido de niobio/titanio mixto soportado sobre sílice tratada se preparó como se ha descrito anteriormente. La misma sílice granular del Ejemplo de Control 1 se usó para preparar la sílice tratada de este ejemplo. La sílice granular (40,56 g) se trató con una solución de hidróxido de sodio preparada disolviendo 8,059 g de NaOH en 226 g de agua a temperatura ambiente durante 7 minutos con agitación. La sílice tratada se lavó con agua fría a fondo y luego con agua caliente (aproximadamente 65°C) varias veces para eliminar las trazas de sodio en la sílice. La sílice tratada se secó a 150°C durante 2 horas y luego se calcinó a 325°C durante 2 horas. Esta sílice calcinada contenía 300 ppm de Na en peso. Una solución de alcóxido de niobio se preparó disolviendo 0,844 g de Nb(OC₄H₉-n)₅ en 80 ml de tolueno. 8,46 g de la sílice tratada se sometieron a reflujo en la solución de butóxido de niobio anterior durante 3 horas en un matraz con un condensador refrigerado por agua. Después de enfriar, el exceso de solución en el matraz se drenó fuera del matraz. Una mezcla de agua-metanol se preparó mezclando 0,645 g de agua con 90 ml de metanol. Esta mezcla de agua-metanol se vertió en el matraz y el contenido en el matraz se sometió a reflujo de nuevo. Después de un reflujo de una hora, el exceso de solución en el matraz se drenó. Una solución de tetrabutóxido de titanio preparada disolviendo 3,67 g de butóxido de titanio en 80 ml de tolueno se vertió en el matraz y a continuación el contenido en el matraz se calentó a reflujo durante 1 hora y 45 minutos. El exceso de tolueno en el matraz se separó por destilación del matraz. El material en el matraz se recuperó del matraz y se secó a 120°C en un horno de vacío durante 1 hora. La sílice seca se calcinó a 500°C durante 2 horas. El aspecto del catalizador era más como un soporte de sílice granular. Este es el catalizador C.

Ejemplo 4

Un catalizador de alcóxido de titanio soportado sobre sílice tratada se preparó como se ha descrito anteriormente. La misma sílice granular (80,55 g) utilizada en el Ejemplo de Control 1 se trató con una solución de hidróxido de sodio preparada disolviendo 8,3 g de NaOH en 580 ml de agua desionizada a temperatura ambiente durante 8 minutos con agitación. La sílice tratada se lavó con agua fría y agua caliente a continuación. La sílice lavada se trató con solución de nitrato de amonio preparado disolviendo 99 g de nitrato de amonio en 2 litros de agua desionizada a 80°C durante 2 horas. El tratamiento de la sílice con una solución de nitrato de amonio se repitió 13 veces. Por último, la sílice se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente. La sílice lavada se secó a 110°C durante una hora, seguido por calcinación a 370°C durante 1,5 horas y luego 375°C durante 30 min. La sílice calcinada contenía 23 ppm de Na en peso y 2,9% en peso de pérdida de peso en una calcinación a 550°C. Un tetrabutóxido de titanio se preparó disolviendo 4,74 g de tetrabutóxido de titanio en 70 ml de tolueno. 10,44 g (31 ml) de sílice tratada se sometieron a reflujo en la solución de tetrabutóxido de titanio durante 6 horas y después la solución de titanio en exceso en el matraz se drenó. La solución de titanio drenada contenía 0,50% en peso de Ti. La sílice se lavó con 90 ml de tolueno a temperatura ambiente. El producto lavado se secó a 170°C durante 3 horas en un horno de vacío. El aspecto del catalizador acabado era como gránulos de sílice tratada. Una pequeña porción de este catalizador terminado fue calcinado a 500°C durante 2 horas en aire para determinar el contenido de Ti en el catalizador. El contenido de Ti del catalizador calcinado fue de 3,25%. El aspecto del catalizador calcinado era como gránulos de sílice tratada. Este experimento indica un soporte con éxito de alcóxido de titanio sobre sílice tratada.

Realización de la transesterificación y la desproporción

Los catalizadores se ensayaron en una unidad que tenía un reactor de lecho fijo, una columna de destilación y un tambor de reflujo. La dimensión del reactor de lecho fijo fue en % cm (pulgadas) de diámetro y 38,1 cm (15 pulgadas) de largo. Tenía tres termopares para supervisar las temperaturas en tres posiciones justo por encima del lecho de catalizador, el medio del lecho de catalizador, y justo por debajo del lecho de catalizador. La mitad superior y la mitad inferior de las temperaturas del reactor se controlan de forma independiente. La unidad también tenía un precalentador de la carga en la parte superior del lecho de catalizador fijo, cuya temperatura se controla por separado. El reactor de lecho fijo se hizo funcionar en modo de flujo hacia abajo. La columna de destilación consiste en un calderín de 2 litros de capacidad y una columna de 106,7 cm (42") x 2,5 cm (1") de diámetro exterior (2,2 cm (0,870") ID). Hubo tres transmisores de presión para controlar y registrar la presión de la columna de arriba, la parte superior e inferior del lecho del catalizador. También el calderín tenía un transmisor de nivel de líquido. El lecho fijo tenía un bucle de recirculación; la corriente al reactor desde el medio líquido en el calderín se bombeó a través del reactor en flujo descendente y luego regresó al calderín. La alimentación fresca de DEC se bombeó en el bucle de recirculación antes del reactor. La solución de alimentación de fenol fresco se bombeó por separado en el bucle de recirculación antes del reactor. El gas nitrógeno se introdujo en el sistema cuando fue necesario. El vapor de la columna de destilación se condensó y se retiró como una corriente líquida de cabeza. El gas no condensable se descargó del condensador.

Para el funcionamiento continuo para la transesterificación, la solución de alimentación de fenol se alimentó continuamente a una velocidad dada, mientras se eliminaba continuamente la corriente de producto del calderín a una velocidad constante predeterminada y retirando continuamente el producto de cabeza. La velocidad de alimentación DEC es una cascada para mantener un nivel de líquido constante en el calderín.

5 Prueba 1

El propósito de esta ejecución es demostrar el rendimiento de un reactor de lecho fijo de fase dual para la reacción de transesterificación. La fase dual en la zona de reacción catalítica fue creada por una mezcla de ebullición de fase de vapor y fase líquida en la zona de reacción catalítica.

El catalizador A (25 ml; 9,67 g) se cargó en el reactor. 167,6 g de fenol y 737,4 g de DEC se cargaron en el calderín.

10 El ensayo se realizó en las siguientes condiciones:

Presión de columna de cabeza: 0,11 MPa (18 psig)

Temperatura del calderín: 168°C (335°F)

Temperatura de la columna de destilación: 149°C-154°C (300-310°F)

Velocidad de recirculación: 66 ml/min

15 Presión en la parte superior del reactor de lecho fijo: 0,17 MPa por encima de la atmosférica (24,6 psig)

Presión en la parte inferior del reactor de lecho fijo: 0,14 MPa por encima de la atmosférica (20,5 psig)

Temperatura del reactor de lecho fijo: 170°C-172°C (338-342°F)

Velocidad de flujo de nitrógeno al calderín: 60 ml/min

0 reflujo del tambor de reflujo

20 Las horas de operación comenzaron cuando la temperatura del reactor de lecho fijo llegó a la temperatura objetivo de 171°C (340°F). Durante el funcionamiento, se bombeó DEC continuamente para mantener un nivel de líquido constante. Después de funcionar durante 45 horas, se cargaron 23 g de fenol en el sistema como una solución de fenol al 20,92% en peso durante un período de 55 minutos a 2 ml/min de caudal. El funcionamiento se continuó durante 77 horas de tiempo de flujo. La velocidad de flujo del líquido de cabeza promedio fue de aproximadamente 0,3 ml/min. La corriente de cabeza estaba compuesta principalmente de DEC y una pequeña cantidad de etanol. Se tomaron muestras del calderín y de la corriente de cabeza para su análisis. Al final de las 77 horas de tiempo de funcionamiento, el 64,8% mol de fenol cargado a la unidad había sido convertido. Los rendimientos fueron 63,1% en moles de EPC; 1,52% en moles de DPC y 0,26% en moles de subproductos basados en la cantidad total de fenol cargado en el sistema. El fenetol fue el principal subproducto, que representó el 33,6% en moles de los subproductos. La productividad media fue de 1,81 m/h/kg de catalizador para EPC; 0,041 m/h/kg de catalizador para DPC y 0,01 m/h/kg de catalizador para los subproductos. La productividad de EPC en este ejemplo es superior a las descritas en la técnica anterior, demostrando una productividad superior del procedimiento dado a conocer en esta descripción.

25

30

Prueba 2

35 El propósito de esta operación es demostrar el rendimiento de un reactor de lecho fijo de fase dual y un catalizador mixto de óxido de niobio y titanio de acuerdo con el procedimiento para la reacción de transesterificación. La fase dual en la zona de reacción catalítica fue creada por una mezcla de ebullición de fase de vapor y fase líquida en la zona de reacción catalítica.

40 El catalizador B (24 ml; 9,172 g) se cargó en el reactor. Esta prueba se realizó bajo una condición idéntica a la prueba 1. Se cargaron en el calderín 167,6 g de fenol y 737,4 g de DEC. Las horas de operación comenzaron cuando la temperatura del reactor de lecho fijo llegó a la temperatura objetivo de 171°C (340°F). Durante la operación, se bombeó DEC continuamente para mantener un nivel de líquido constante. Después de operar durante 22 horas, se cargaron 91,62 g de fenol en el sistema como una solución de fenol al 31,38% en peso durante un período de 2 horas y 20 minutos a una velocidad de flujo de 2 ml/min. La operación se continuó durante 73 horas de tiempo de flujo. La velocidad de flujo del líquido de cabeza promedio fue de aproximadamente 0,3 ml/min. La corriente de cabeza estaba compuesta principalmente de DEC y una pequeña cantidad de etanol. Se tomaron muestras de la corriente del calderín y de cabeza para su análisis. Al final de las 73 horas de operación, el 64,6% mol de fenol cargado a la unidad había sido convertido. Los rendimientos fueron 63,1% en moles de EPC; 1,4% en moles de DPC; y 0,27% en moles de subproductos basado en la cantidad total de fenol cargado en el sistema. E fenetol era el principal subproducto, que representó el 55,9% en moles de subproductos. La productividad media fue 2,567 m/h/kg de catalizador para EPC; 0,059 m/h/kg de catalizador para DPC y 0,022 m/h/kg de catalizador para

45

50

ES 2 633 847 T3

subproductos. El principal subproducto fue fenetol, que representó el 33,6% en moles del total de los subproductos. La productividad de EPC en este ejemplo es superior al catalizador descrito en la técnica anterior y la Prueba 1.

Prueba 3

5 Esta prueba se realizó para demostrar la desproporción de EPC a DPC en una operación por lotes. El reactor de lecho fijo se hizo funcionar en el modo de punto de ebullición utilizando el mismo equipo que se describe.

10 Una alimentación en bruto se preparó como en la Prueba 2 y luego el exceso de DEC en la alimentación en bruto se separó por destilación para concentrar EPC y después se añadió tolueno a la misma. El propósito de la adición de tolueno a la alimentación en bruto concentrada fue realizar la desproporción en el modo de fase dual en el reactor de flujo descendente. La mezcla de reacción en ebullición de la fase vapor y la fase líquida se crea en la zona de
15 reacción. Las horas de operación comenzaron cuando la temperatura del reactor de lecho fijo llegó a la temperatura objetivo de 171°C (340°F). La prueba se realizó con el mismo catalizador utilizado en la prueba 2. Durante la operación, se bombeó tolueno continuamente para mantener un nivel de líquido constante y la velocidad de flujo de cabeza fue de aproximadamente 7 ml/min. La corriente de cabeza estaba compuesta principalmente de tolueno, una pequeña cantidad de DEC y una cantidad traza de etanol. El peso total de la alimentación en el calderín fue de 635,3 g. La composición de la alimentación fue de 44,19% en peso de tolueno; 8,42% en peso de DEC; 0,07% en peso de fenetol; 0,29% en peso de subproductos; 11,21% en peso de fenol; 31,88% en peso de EPC y 3,94% en peso de DPC. El ensayo se realizó en las siguientes condiciones:

Presión de cabeza de la columna: 0,11 MPa por encima de la atmosférica (16,3 psig)

Temperatura del calderín: 155°C (311°F)

20 Temperatura de la columna de destilación: 146°C-152°C (295-305°F)

Velocidad de recirculación: 67 ml/min

Presión en la parte superior del reactor de lecho fijo: 0,23 MPa por encima de la atmosférica (32,8 psig)

Presión en la parte inferior del reactor de lecho fijo: 0,13 MPa por encima de la atmosférica (18,5 psig)

Temperatura del reactor de lecho fijo: 164°C-166°C (327-330°F)

25 Velocidad de flujo de nitrógeno al calderín: 50 ml/min

0 reflujo del tambor de reflujo

Después de una operación de 6 horas, el análisis del producto de calderín indicó una conversión de 5,8% en mol de EPC con 95,2% en moles de selectividad para DPC. La productividad de DPC fue 0,614 m/h/kg de catalizador.

Prueba 4

30 Esta prueba se realizó para demostrar un funcionamiento continuo para la producción de EPC con un reactor de lecho fijo, operado en modo de reactor en punto de ebullición bajo una condición de estado estacionario.

35 Se preparó otro lote del catalizador idéntico al catalizador B en el Ejemplo 2. Se cargaron 9,04 g (aproximadamente 25 ml) de este catalizador en el reactor. Se cargaron 200 g de fenol y 610 g de DEC en el calderín para un funcionamiento continuo. Las horas de la operación comenzaron cuando la temperatura del reactor de lecho fijo llegó a la temperatura objetivo de 171°C (340°F). Durante la operación, se bombeó DEC continuamente para mantener un nivel de líquido constante. Después de funcionar durante 23,25 horas, se cargaron 85,58 g de fenol en el sistema como una solución de fenol 31,38% en peso durante un período de 2 horas y 15 minutos a un caudal de 2 ml/min. El funcionamiento continuo en una condición de estado estacionario se realizó mediante el bombeo de forma continua en la solución de fenol al 32,2% en peso en DEC a 0,18 ml/min y retirando continuamente la corriente de
40 producto a 0,15 ml/min. Se bombeó DEC para mantener un nivel de líquido constante de 81% en el calderín. A las 242,5 horas de tiempo de corriente bajo en la condición de operación en estado estacionario, se obtuvo el siguiente resultado:

Tiempo de corriente: 242,5 horas

Presión de cabeza de la columna: 0,14 MPa por encima de la atmosférica (19,6 psig)

45 Temperatura del calderín: 179°C (354°F)

Temperatura de la columna de destilación: 166°C (330°F)

Velocidad de recirculación: 67 ml/min

Presión en la parte superior del reactor de lecho fijo: 0,14 MPa por encima de la atmosférica (20,8 psig)

Presión en la parte inferior del reactor de lecho fijo: 0,13 MPa por encima de la atmosférica (19,2 psig)

Temperatura del reactor de lecho fijo: 172°C (341°F)

Velocidad de flujo de nitrógeno al calderín: 60 ml/min

Reflujo del tambor de reflujo: 0

5 Nivel de líquido en el calderín: 81,04%

Velocidad de alimentación de 32,2% en peso de la solución de PhOH/DEC: 0,15 ml/min

Velocidad de flujo de DEC: 0,28 ml/min

Velocidad de flujo de cabeza: 0,269 ml/min

Caudal del producto de cola: 0,185 ml/min

10 Composición de las corrientes (% en peso):

COMPONENTE	CABEZA	COLA
Etanol	3,5793	0,0448
DEC	96,1344	62,5443
fenetol	-	0,0176
15 Fenol	0,2208	17,5226
EPC	0,0655	19,2401
DPC	-	0,6306

Conversión de fenol (% en moles) 39,5

Rendimiento EPC: 37,6% mol Selectividad de EPC: 95,04% en moles

20 Rendimiento DPC: 1,9% mol Selectividad de DPC: 4,87% en moles

Selectividad de Fenetol: 0,05%

Productividad de EPC: 1,50 m/h/kg catalizador

El fenetol fue el único subproducto detectado en la corriente de producto por GC y GC-MS. Este es un resultado superior a los procesos de la técnica anterior. Se observó la desactivación del catalizador.

25 Prueba 5

Esta prueba se realizó para demostrar un funcionamiento continuo para la reacción de transesterificación entre carbonato de propileno y etanol para producir los coproductos DEC y propilenglicol mediante el uso de un reactor de lecho fijo, operado en modo de punto de ebullición.

30 Otro lote del catalizador idéntico al catalizador B en el ejemplo 2 fue preparado. 9,6 g (aproximadamente 25 ml) de este catalizador se cargaron en el reactor. 280 g de carbonato de propileno y 635 g de etanol se cargaron en el calderín para un funcionamiento continuo. Las horas de operación se iniciaron cuando la temperatura del reactor de lecho fijo llegó a la temperatura objetivo de 168°C (335°F). Durante la operación, la corriente de producto se retiró continuamente del calderín a una velocidad constante de 0,14 ml/min. Para mantener un nivel de líquido constante de 85%, una solución de carbonato de propileno de 23,1% en peso en etanol se bombeó continuamente en el modo de reactor en cascada. La operación se continuó durante 162 horas. Durante el funcionamiento, la conversión de carbonato de propileno fue bastante constante. La conversión media de propileno durante la operación fue de 14,5% en moles. La productividad media de DEC fue de 1,81 moles/h/kg de catalizador.

Prueba 6

40 El objetivo de este experimento es demostrar un rendimiento superior del catalizador de óxido mixto soportado sobre sílice tratada para el catalizador convencional dado a conocer en la técnica anterior. Se demostraron una velocidad de desactivación más lenta, una actividad del catalizador C más alta y la regeneración del catalizador por despolimerización del catalizador C desactivado. La prueba de un catalizador de óxido de titanio convencional soportado sobre sílice (El Ejemplo de Control 1) se realizó en la Prueba 6A. La prueba del catalizador de óxido de Ti/Nb mixto soportado sobre sílice tratada (Catalizador C en el Ejemplo 3) se realizó en la Prueba 6B.

Prueba 6A

5 Se preparó otro catalizador de óxido de Ti similar al Catalizador A en el Ejemplo de Control 1. La única diferencia con el Ejemplo de Control 1 fue la calcinación de la misma sílice a 340°C durante 4 horas en aire. Se cargaron 25 ml de catalizador (9,0 g) en el reactor de lecho fijo descrito. La apariencia de este catalizador es de un granulado de color blanco de sílice recubierto de azúcar igual que el catalizador del Ejemplo de Control 1. Se cargaron en el calderín 285 g de fenol y 530 g de DEC. La prueba se realizó en las siguientes condiciones:

Presión de cabeza de la columna: 0,13-0,14 MPa superior a la atmosférica (19 - 21 psig)

Temperatura del calderín: 174°C-175°C (345-347°F)

Temperatura de la columna de destilación: 132°C-141°C (270 - 285°F)

10 Velocidad de recirculación: 66-67 ml/min

Presión en la parte superior del reactor de lecho fijo: 0,14-0,15 MPa superior a la atmosférica (20 - 22 psig)

Presión en la parte inferior del reactor de lecho fijo: 0,13-0,15 MPa por encima de la atmosférica (19 a 22 psig)

Temperatura del reactor de lecho fijo: 167°C-169°C (332-337°F)

Velocidad de flujo de nitrógeno al calderín: 60 ml/min

15 0 reflujo del tambor de reflujo

Caudal de la solución de PhOH/DEC: 0,17-0,18 ml/min

Velocidad de flujo de cola: 0,18 - 0,19 ml/min

20 Durante la operación, el flujo de DEC fue en cascada a un nivel de líquido de 88% (escala arbitraria) para mantener un nivel de líquido constante. La operación se llevó a cabo mediante el drenaje continuo de la mezcla de reacción en el calderín, mientras se bombeaba una solución de fenol al 40,4% en peso en DEC a una velocidad constante de aproximadamente 0,19 ml/min. La operación se continuó durante 115 horas sin interrupción. La corriente de cabeza estaba compuesta de principalmente DEC, etanol y pequeñas cantidades de fenol y EPC. Se tomaron muestras del calderín y de la corriente de cabeza para su análisis. El fenetol fue el único subproducto en la corriente de producto de cola del calderín. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

25 Tabla 1

Horas en el tiempo de corriente	31	61	85	115
Conversión del fenol (m%)	17,8	20,8	17,7	11,9
Productividad EPC (m/h/kg)	0,771	0,869	0,754	0,502
Productividad DPC (m~/kg)	0,008	0,013	0,013	0,0092
30 Productividad fenetol (m/h/kg)	0,0016	0,0018	0,0018	0,0017

Prueba 6B

El rendimiento del catalizador C preparado en el Ejemplo 3 se probó para detectar la transesterificación de DEC con fenol. Se cargaron 8,4 g (25 ml) de catalizador C en el reactor de lecho fijo. Se cargaron 287 g de fenol y 530 g de DEC en el calderín. La prueba se realizó en las siguientes condiciones:

35 Presión de cabeza de la columna: 0,12-0,13 MPa por encima de la atmosférica (17 -19 psig)

Temperatura del calderín: 174°C-176°C (345-348°F)

Temperatura de la columna de destilación: 132° -141°C (270 - 285°F)

Velocidad de recirculación: 66-67 ml/min

Presión en la parte superior del reactor de lecho fijo: 0,13-0,14 MPa superior a la atmosférica (19 - 21 psig)

40 La presión en la parte inferior del reactor de lecho fijo: 0,13-0,15 MPa por encima de la atmosférica (19 a 22 psig)

Temperatura de reactor del lecho fijo: 166°C-168°C (331-335°F)

Velocidad de flujo de nitrógeno al calderín: 60 ml/min

0 reflujos del tambor de reflujos

Caudal de la solución de PhOH/DEC: 0,18-0,19 ml/min

Velocidad de flujo de cola: 0,18 - 0,20 ml/min

5 Durante la operación, el flujo de DEC fue en cascada a un nivel de líquido de 88% (escala arbitraria) para mantener un nivel de líquido constante. La operación se llevó a cabo mediante el drenaje continuo de la mezcla de reacción en el calderín, mientras se bombea una solución de fenol al 36,5% en peso en DEC. El resultado de la corriente de tiempo de 234 horas aparece en la Tabla 2. La corriente de cabeza estaba compuesta de principalmente DEC, etanol y pequeñas cantidades de fenol y EPC. Se tomaron muestras del calderín y de la corriente de cabeza para su análisis. El fenetol fue el único subproducto en la corriente de cola del calderín. El resultado de esta operación en la 10 Tabla 2 indica claramente una desactivación más lenta y una mayor actividad que el catalizador A de la Prueba 6A.

El resultado de esta operación en la Tabla 2 indica claramente una desactivación más lenta y una actividad más alta del catalizador C que el catalizador A.

15 La operación se siguió a 360 horas de tiempo en funcionamiento. Se observó la continuación desactivación del catalizador. En el tiempo corriente de 360 horas, la operación del reactor para la síntesis de carbonato aromático se terminó para llevar a cabo la regeneración del catalizador. La regeneración del catalizador se realizó a 171°C (340°F) y 159 MPa por encima de la atmosférica (230 psig) por la despolimerización de polímeros en el catalizador mediante la circulación de etanol a través del reactor durante 17 horas. Los principales productos de la reacción de despolimerización con etanol fueron fenol, DEC y no identificados por los productos. La operación se reanudó con el catalizador regenerado. Los resultados de la prueba del catalizador regenerado se enumeran en la Tabla 3.

20 Los resultados en la Tabla 3 demuestran claramente que el catalizador se puede regenerar mediante la realización de la despolimerización de los polímeros depositados en el catalizador.

Tabla 2

Horas en tiempo de corriente	33	56	94	160	216	234
Conversión del fenol (m%)	23,5	38,5	34,7	31,9	29,1	25,0
25 Productividad de EPC (m/h/kg)	0,686	1,119	1,027	0,976	0,556	0,510
Productividad de DPC (m/h/kg)	0,008	0,020	0,019	0,019	0,012	0,012
Productividad de fenetol (m/h/kg)	0,0018	0,0019	0,0014	0,011	0,0006	0,0006

Tabla 3. Regeneración del catalizador

Horas del tiempo en corriente:	360	393	428
Presión de columna de cabeza (MPa por encima de la atmosférica (psig)):	0,13 (18,2)	0,13 (19,5)	0,12 (18,1)
Temperatura del calderín (°C (°F)):	175 (347)	173 (344)	173 (344)
Temperatura de columna de destilación (°C (°F)):	134 - 141 (273 285)	134 - 141 (273 286)	133 - 141 (271 285)
Velocidad de recirculación (ml/min):	65	66	67
Presión en la parte superior del reactor (MPa por encima de la atmosférica (psig)):	0,14 (20)	0,15 (22,2)	0,14 (20,4)
Presión en la parte inferior del reactor (MPa por encima de la atmosférica (psig)):	0,13 (19,2)	0,15 (22,1)	0,14 (20)
Temperatura del reactor de lecho fijo (°C (°F)):	165 - 165 (330 330)	165 - 166 (330 331)	166 - 165 (331-330)
Caudal de la solución de PhOH/DEC (ml/min):	0,18	0,18	0,18
Velocidad de flujo de cola (ml/min):	0,16	0,18	0,18
Conversión de fenol (m%):	17,5	23,4	27,2

ES 2 633 847 T3

Rendimiento EPC (m%):	16,47	22,8	26,2
Rendimiento DPC (m%):	0,95	0,610	1,017
Selectividad EPC (m%):	94,35	97,3	96,3
Selectividad DPC (m%):	5,44	2,60	3,73
Selectividad fenetol (m%):	0,21	0,13	0,10
Productividad EPC (m/h/kg):	0,452	0,681	0,830
Productividad DPC (m/h/kg):	0,013	0,009	0,016

REIVINDICACIONES

1. Un método de reactivación de una composición de catalizador de transesterificación o desproporción sólida seleccionado del grupo que consiste en óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos o alcóxidos de dos a cuatro elementos del grupo IV, V y VI de la Tabla Periódica soportado sobre un soporte de material poroso que tiene grupos hidroxilo de superficie seleccionados de sílice, zirconia, titania, titania-sílice, sílice-alúmina y sílice-zirconia, habiendo sido el soporte desactivado por el polímero depositado sobre el mismo, comprendiendo el método poner en contacto el catalizador desactivado con un fluido que comprende un compuesto que contiene hidroxilo seleccionado de agua, alcohol, fenol y mezclas de los mismos, en un disolvente seleccionado de entre el grupo que consiste en benceno, tolueno, xilenos, pentano, hexano, octano, decano, THF y mezclas de los mismos a una temperatura en el intervalo de 121°C a 316°C (de 250°F a 600°F).
2. El método según la reivindicación 1, en donde dichos grupos hidroxilo de superficie se han aumentado por tratamiento del soporte con una solución de base para obtener el número máximo de grupos hidroxilo sin degradar la integridad física y la fuerza del soporte.
3. El método según la reivindicación 1, en el que el soporte es sílice y en el que dichos grupos hidroxilo de superficie se han incrementado mediante el tratamiento del soporte con una solución acuosa de metal alcalino.
4. El método según la reivindicación 2, en el que el soporte es sílice y en el que el soporte comprende menos de 0,05% en peso de Na.
5. El método según la reivindicación 1, en el que el fluido que comprende un compuesto que contiene hidroxilo se selecciona de metanol, etanol y una mezcla de los mismos.
6. El método según la reivindicación 1, en el que el fluido que comprende un compuesto que contiene hidroxilo comprende un alcohol y comprende agua en una cantidad de hasta 80% en peso.

