

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 712**

51 Int. Cl.:

C07C 68/06 (2006.01)

C07C 69/96 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2010** E 10003409 (9)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017** EP 2239249

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

30 Prioridad:

08.04.2009 DE 102009016853

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

06.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DÜX, ANDRE;
MOTHES, HELMUT, DR.;
HALLENBERGER, KASPAR;
RONGE, GEORG, DR.;
WARSITZ, RAFAEL;
OOMS, PIETER, DR. y
RECHNER, JOHANN, DR.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 636 712 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo o de alquilarilo a partir de carbonatos de dialquilo

El objeto de la invención es un procedimiento para la preparación carbonatos de diarilo y/o carbonatos de alquilarilo a partir de carbonato de dimetilo y compuestos de hidroxí aromáticos con la utilización de una columna de pared divisoria reactiva.

En principio se conoce la preparación de ésteres de ácido carbónico (carbonatos) aromáticos y alifático-aromáticos mediante transesterificación partiendo de ésteres de ácido carbónico alifáticos y grupos de hidroxí. En este caso se trata de una reacción de equilibrio, estando desplazada la posición del equilibrio casi completamente en la dirección de los carbonatos sustituidos alifáticamente. Por tanto es relativamente fácil preparar carbonatos alifáticos a partir de carbonatos y alcoholes aromáticos. Sin embargo, para llevar a cabo la reacción en el sentido inverso en la dirección de carbonatos aromáticos es necesario desplazar el equilibrio nada favorable de manera efectiva hacia el lado de los carbonatos aromáticos, habiendo de utilizarse no sólo catalizadores muy activos sino también guías de procedimiento adecuadas.

Se sabe cómo efectuar reacciones de equilibrio de este tipo en columnas y desplazarlas de esta manera ventajosamente en la dirección de la formación de producto, tal como se describe por ejemplo en U. Block, Chem.-Ing. Techn. 49, 151 (1977), documento DE-OS 38 09 417, B. Schleper, B. Gutsche, J. Wnuck y L. Jeromin, Chem.-Ing.-Techn. 62, 226 (1990), Ullmans Encyclopädie der technischen Chemie, (enciclopedia Ullman de la química técnica 4ª edición, tomo 3; páginas 375 y siguientes 1973).

En los procedimientos conocidos la transesterificación se realiza por tanto también preferentemente de manera continua en el sentido de una transesterificación de contra corriente en una o varias columnas de reacción.

Los procedimientos conocidos por la bibliografía (por ejemplo EP 0 461 274, documento DE-A 42 26 755, documento DE-A 42 26 756) describen sin embargo generalmente solo aquellas etapas de procedimiento en las que la reacción con el carbonato de diarilo tiene lugar mediante transesterificación y/o desproporción. Las solicitudes actuales, como por ejemplo WO 2006/033291 A1, EP 1 775 280A1, EP 1 767 516 A1, EP 1 767 517 A1, EP 1767 518 A1, EP 1 762 559 A1 y EP 1 762 560 A1 además ofrecen indicación con respecto a las realizaciones en cuanto a aparatos de columnas de reacción para la preparación carbonatos de diarilo. Las mezclas que se originan en este procedimiento de alcohol de reacción y carbonato de dialquilo se separan en los aparatos separados por los aparatos de reacción.

Para aumentar la rentabilidad del procedimiento con respecto al estado de la técnica son necesarios tanto planteamientos como solución para la reducción del consumo de energía como mediciones para la disminución de los costes de inversión. De acuerdo con la experiencia ambos requisitos en la práctica industrial solo pueden cumplirse con requisitos.

En el documento EP-A 0 461 274 se describe un proceso de transesterificación continuo para la preparación carbonatos aromáticos en una o en varias columnas de varias etapas conectadas consecutivamente, haciéndose reaccionar carbonatos de dialquilo o carbonatos de alquilarilo con fenoles y extrayéndose en la cabeza de las columnas los productos ligeramente volátiles, concretamente los alcoholes de reacción y carbonatos de dialquilo y en la cola de las columnas los productos de difícil ebullición, como por ejemplo carbonatos de diarilo. Dado que tanto carbonatos de dialquilo como los alcoholes de reacción se extraen en la cabeza de la columna para la separación de estos componentes es necesaria al menos una etapa adicional.

documento DE-A 42 26 756 describe un procedimiento de dos etapas para la preparación carbonatos de diarilo mediante transesterificación de un carbonato de dialquilo con un compuesto de hidroxí aromático, en el que en una primera etapa a partir de las sustancias de partida se forma inicialmente el carbonato de alquilarilo correspondiente y en una segunda etapa el carbonato de diarilo. Los datos en la descripción de procedimiento se limitan en este caso a las condiciones de reacción, el catalizador empleado y la realización de las columnas de reacción. También en el caso de esta solicitud se extraen alcohol de reacción y carbonato de dialquilo en la cabeza de las columnas.

El documento DE-A 42 26 755 describe un procedimiento para la preparación carbonatos de diarilo en dos columnas de reacción acopladas entre sí en cuanto a la energía y al material, llevándose a reacción en la primera etapa un compuesto de hidroxí aromático y un carbonato de dialquilo y el carbonato de alquilarilo formado en este caso en la segunda etapa bien mediante transesterificación con el compuesto de hidroxí aromático o mediante desproporción respecto al carbonato de diarilo. No obstante a ese respecto es problemático que mediante la integración de material y energética del procedimiento las condiciones de reacción para la formación del carbonato de alquilarilo o de diarilo no puedan seleccionarse de manera óptima dado que estas se fijan mediante la presión que se presenta en ambas etapas y casi idéntica.

El documento EP-A 781 760 describe un procedimiento continuo para la preparación de carbonatos aromáticos mediante la reacción de un carbonato de dialquilo con un compuesto de hidroxí aromático en presencia de un catalizador, de la eliminación continua del carbonato aromático que se origina en la reacción, de los productos secundarios del carbonato de dialquilo y del compuesto de hidroxí aromático, retornándose el carbonato de dialquilo

y el compuesto de hidroxí aromático de nuevo a la reacción. También en este procedimiento en la sección de procedimiento reacción se obtienen únicamente dos fracciones que se extraen en el extremo superior o en la base del reactor.

5 El documento WO-A 2006/001256 describe un procedimiento, en el que se hace reaccionar un compuesto de hidroxí aromático con un carbonato de dialquilo en presencia de un catalizador así como un dispositivo técnico adecuado para ello. También en este caso se realiza la extracción de las fracciones solamente como cabeza como producto de cola.

10 Por el documento EP 2 036 880 A2 se conoce un procedimiento para la preparación carbonatos de diarilo o de alquilarilo a partir de carbonatos de dialquilo, empleándose al menos dos columnas de reacción, utilizándose el calor de condensación de una o varias de estas columnas en otras etapas de procedimiento de este procedimiento. Sin integración de aparatos y de energía correspondientemente eficiente los costes de inversión y de energía de los procedimientos anteriormente descritos son altos según se conoce, lo que a su vez cuestiona lo ventajoso de la preparación sin fosgeno de carbonatos de arilo desde el punto de vista ecológico y económico.

15 Los planteamientos para una integración en cuanto a aparatos y energía resultan del empleo de columnas de pared divisoria.

Un ejemplo para el funcionamiento de columna de pared divisoria en procedimientos de separación reactivos se describe en el documento EP 0 126 288B1. No obstante en este caso no se dan indicaciones sobre cómo esta tecnología puede aplicarse en la preparación de carbonatos de diarilo mediante transesterificación de un carbonato de dialquilo

20 El documento JP 2004 075570 A da a conocer la síntesis de carbonato de difenilo partiendo de carbonato de dimetilo y fenol, estando dividida la reacción en varias paredes divisorias que actúan en dirección longitudinal.

Un ejemplo adicional para un proceso de separación reactivo se encuentra Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 3709-3719. En esta divulgación se describe una transesterificación de carbonato de dimetilo con etanol para obtener carbonato de dietilo alifático. En este procedimiento tampoco se genera ningún carbonato de diarilo.

25 En el caso de la transesterificación de un compuesto de hidroxí aromático con un carbonato de alquilo por regla general este último para alcanzar una conversión elevada con respecto al compuesto de hidroxí aromático se produce en excedente.

30 En el caso de una transesterificación en una columna de reacción en este caso, en la cabeza de la columna se separan tanto el carbonato de dialquilo utilizado en excedente, como el alcohol de reacción que se produce en la reacción. En el producto de cola está incluido preferentemente el compuesto de hidroxí aromático el carbonato de alquilarilo formado en la reacción dado el caso carbonato de diarilo y carbonato de dialquilo. En el caso de una reacción catalizada de manera homogénea el producto de cola incluye también el catalizador.

Lo desventajoso en este modo de proceder es que el carbonato de dialquilo utilizado en excedente debe separarse del alcohol de reacción en una etapa separada.

35 Una separación de alcohol de reacción del carbonato de dialquilo en una parte de enriquecimiento por encima de la zona de reacción es en principio posible, pero con vistas a la conversión es poco efectiva, dado que por tanto solamente se introduce desde arriba a la zona de reacción. De este modo se refuerza únicamente la separación de carbonato de dialquilo y compuesto de hidroxí aromático. Sin embargo este efecto debería evitarse para poder garantizar una conversión elevada de compuesto de hidroxí aromático.

40 Por consiguiente existía además la necesidad de facilitar un procedimiento para la preparación de carbonatos aromáticos, es decir carbonatos de diarilo y/o alquilarilo, preferentemente carbonatos de diarilo que no presentase las ventajas mencionadas anteriormente y en el cual frente a los procedimientos conocidos anteriormente mencionados se facilitara un proceso integrado en cuanto a la energía y aparatos.

45 El objetivo en el que se basa la invención consistía en facilitar un procedimiento para la preparación carbonatos aromáticos, es decir carbonatos de diarilo y/o de alquilarilo en el cual frente a los procedimientos conocidos la reacción del carbonato de dialquilo con el compuesto de hidroxí aromático y la separación destiladora de la mezcla a partir de alcohol de reacción y carbonato de dialquilo estén acopladas en cuanto a energía y aparatos.

50 Ahora se encontró que la separación del alcohol de reacción que se produce en la reacción y los carbonatos de dialquilo utilizados en excedente puede realizarse en una columna de reacción sin que tengan que asumirse las desventajas anteriormente citadas.

Esto se logra sorprendentemente empleando una columna de pared divisoria reactiva (RTWK).

La invención se refiere por consiguiente a procedimientos para la preparación carbonatos de alquilarilo y/o carbonatos de diarilo a partir de carbonato de dimetilo y compuestos de hidroxí aromáticos en presencia de un catalizador mediante una columna de destilación reactiva, que por encima de la parte de separación (K1AT) y por

debajo de una parte de enriquecimiento (K1VT) a través de una pared divisoria (T) que discurre en dirección longitudinal que impiden total o parcialmente una mezcla transversal de corrientes de líquido y/o de vapor desprendido, está dividida en un lado de alimentación (Z), en el que se encuentra una zona de reacción y un lado de extracción (E), caracterizado porque al lado de alimentación se alimentan una corriente que contiene el compuesto de hidroxí aromático (21) y una corriente que contiene el carbonato de dimetilo (22) y desde el lado de extracción se extrae de manera líquida una corriente lateral que contiene carbonato de dimetilo (5), se mezcla dado el caso con una corriente adicional que contiene carbonato de dimetilo (2) y a continuación se alimenta a la zona de reacción en el lado de alimentación de la columna de pared divisoria reactiva y en la cabeza se extrae la mezcla de vapor que contiene carbonato de dimetilo y alcohol alquílico formado durante la reacción y se separa en una separación por membrana.

La estructura de una columna de pared divisoria reactiva tal se representa en la figura 1.

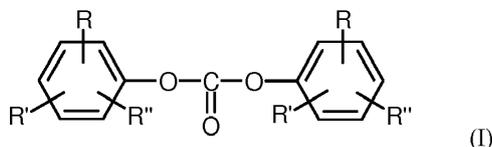
La columna (K1) por encima de la parte de separación (K1AT) y por debajo de una parte de enriquecimiento (K1VT) se divide por una pared divisoria que discurre en dirección longitudinal (T) hacia un lado de alimentación y un lado de extracción.

En el lado de alimentación está situada una zona de reacción (K1TRZ). En una forma de realización preferente una corriente (21) que contiene el compuesto de hidroxí aromático y dado el caso la corriente que contiene el catalizador de transesterificación por encima de esta zona de reacción y una corriente que contiene el carbonato de dimetilo (22) por debajo de la zona de reacción preferentemente se alimentan en forma de vapor o calentada.

La corriente que contiene el compuesto de hidroxí aromático y dado el caso el catalizador preferentemente se dosifica en forma líquida o solamente con bajo porcentaje de vapor, siendo el porcentaje de gas preferentemente inferior al 20 % en peso.

La corriente que contiene carbonato de dimetilo se alimenta preferentemente en forma de vapor o recalentada. En formas de realización preferentes el recalentamiento de la corriente de vapor puede ser de 0 a 50 °C.

Los carbonatos de diarilo preparados en el marco de la invención son preferentemente aquellos de fórmula general (I)



en la que R, R' y R'' representan independientemente entre sí H, alquilo C₁-C₃₄ lineal o ramificado, dado el caso sustituido, preferentemente alquilo C₁-C₆, de manera especialmente preferente alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₃₄, preferentemente alcoxi C₁-C₆, de manera especialmente preferente alcoxi C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₃₄, alquilarilo C₇-C₃₄, arilo C₆-C₃₄ o un resto de halógeno, preferentemente un resto de cloro y R, R' y R'' en ambos lados de la fórmula (I) pueden ser iguales o diferentes. R puede significar también -COO-R''', en la que R''' puede ser H, dado el caso alquilo C₁-C₃₄ dado el caso ramificado, preferentemente alquilo C₁-C₆, de manera especialmente preferente alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₃₄, preferentemente alcoxi C₁-C₆, de manera especialmente preferente alcoxi C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₃₄, alquilarilo C₇-C₃₄ o arilo C₆-C₃₄. Preferentemente R, R' y R'' son iguales en ambos lados de la fórmula (I). De manera muy especialmente preferente R, R' y R'' se refieren a H.

Los carbonatos de diarilo de fórmula general (I) son por ejemplo: carbonato de difenilo, carbonato de metilfenilfenilo y carbonato de di-(metilfenilo), también como mezcla, en la que la posición del grupo metilo en los anillos de fenilo puede ser discrecional, así como carbonato de dimetilfenil-fenilo y carbonato de di-(dimetilfenilo), también como mezcla, en la que la posición de los grupos metilo en los anillos de fenilo puede ser discrecional, carbonato de clorofenil-fenilo y carbonato de di-(clorofenilo), en la que la posición del grupo metilo en los anillos de fenilo puede ser discrecional, 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-feniletil)-fenil-fenilo, carbonato de di-[4-(1-metil-1-feniletil)-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-fenoxifenil), carbonato de 3-pentadecilfenil-fenil, carbonato de di-(3-pentadecilfenilo), carbonato de 4-tritilfenilfenilo, carbonato de di-(4-tritilfenilo), salicilato de metilo-carbonato de fenilo, carbonato de di-(salicilato de metilo), salicilato de etilo-carbonato de fenilo, carbonato de di-(salicilato de etilo), salicilato de n-propilo-carbonato de fenilo, carbonato de di-

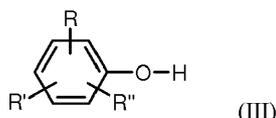
(salicilato de n-propilo), salicilato de iso-propilo-carbonato de fenilo, carbonato de di-(salicilato de iso-propilo), salicilato de n-butilo-carbonato de fenilo, carbonato de di-(salicilato de n-butilo), salicilato de iso-butilo-carbonato de fenilo, carbonato de di-(salicilato de iso-butilo), salicilato de terc-butilo-carbonato de fenilo, carbonato de di-(salicilato de terc-butilo), carbonato de di-(salicilato de fenilo) y carbonato de di-(salicilato de bencilo).

- 5 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-feniletil)-fenil-fenilo y carbonato de di-[4-(1-metil-1-feniletil)-fenilo].

De manera especialmente preferente es carbonato de difenilo.

Los carbonatos de dialquilo utilizados en el marco de la invención son carbonato de dimetilo.

- 10 Los compuestos de hidroxí aromáticos adecuados en el marco de la invención son preferentemente los de fórmula general (III)



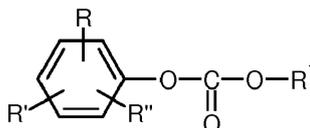
en la que R, R' y R'' independientemente entre sí pueden tener el mismo significado para la fórmula general (I).

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

- 20 Compuestos de hidroxí aromáticos preferentes son fenol, 4-terc-butilfenol, bifenil-4-ol y 4-(1-metil-1-feniletil)-fenol.

De manera especialmente preferente es fenol.

- 25 Los carbonatos de alquilarilo preparados en el marco de la invención son preferentemente los de fórmula general (IV)



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

- 30 Los carbonatos de alquilarilo preferentes son carbonato de metil-fenilo, carbonato de metil-(o-cresilo), carbonato de metil-(p-cresilo), carbonato de metil(p-clorofenilo). Un carbonato de alquilarilo especialmente preferente es carbonato de metil-fenilo.

Tanto los carbonatos de dialquilo adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención como los compuestos de hidroxí aromáticos son conocidos por el experto en la materia y pueden obtenerse comercialmente o pueden fabricarse según el procedimiento conocido igualmente por el experto en la materia.

- 35 **Alquilo C₁-C₄** representa en el marco de la invención por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, **alquilo C₁-C₆** 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 C₁-C₃₄** 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 es válido para el resto alquilo correspondiente por ejemplo en restos aralquilo o alquilarilo. Restos alquilo en los restos hidroxialquilo o aralquilo o alquilarilo correspondientes representan por ejemplo restos alquilo correspondientes a los restos alquilo precedentes.

- 45 Arilo representa un resto aromático carbocíclico con de 6 a 34 átomos de carbono de esqueleto. Lo mismo es válido para la parte aromática de un resto arilalquilo, también llamado resto aralquilo, así como para componentes de arilo de grupos más complejos, como por ejemplo restos de arilcarbonilo.

Aralquilo o aralquilo significa en cada caso independientemente un resto alquilo de cadena recta, cíclico, ramificado o no ramificado según la definición anterior, que puede estar sustituido una vez, varias veces, o completamente por restos arilo según la definición anterior.

Las enumeraciones anteriores son a modo de ejemplo y no han de entenderse como limitación.

- 5 En el procedimiento de acuerdo con la invención el/los compuesto/s de hidroxí aromáticos/s y el o los carbonato/s de dimetilo se utilizan preferentemente en la relación molar de 1 : 0.1 a 1 : 10, de manera especialmente preferente de 1 : 0.2 a 1 : 5, muy especialmente preferente de 1 : 0.5 a 1 : 3. En este caso la relación molar indicada no considera el retorno de compuesto de hidroxí aromático o carbonato de dimetilo en la columna de transesterificación a través de uno o varios condensador/es de cabeza (cf. en (b)) o uno o varios evaporadores de cola eventualmente presentes. (la relación se refiere a la suma en las cantidades de carbonato de dimetilo que contienen corrientes 21 y 22 y compuesto de hidroxí aromático)

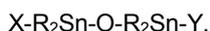
15 La corriente (22) que contiene carbonato de dimetilo puede, en particular en los procedimientos que se llevan a cabo de manera continua, además del carbonato de dimetilo puede contener también partes del compuesto de hidroxí aromático, el compuesto de hidroxí R¹-OH y/o R²-OH (alcohol de reacción) alifático que se produce en la reacción, cantidades muy bajas del carbonato de alquilarilo y/o carbonato de diarilo que se produce en la transesterificación y componentes secundarios no deseados que se originan en la reacción. La corriente (22) que contiene el carbonato de dimetilo puede presentar por ejemplo de 0 a 5 % en peso, preferentemente de 0,05 a 3 % en peso y de manera especialmente preferente de 0,05 a 2 % en peso del alcohol de reacción, de 0 a 40 % en peso, preferentemente de 0 a 10 % en peso, de manera especialmente preferente de 0 a 5 % en peso del compuesto de hidroxí aromático, de 0 a 5 % en peso de carbonato de alquilarilo, de 0 a 5 % en peso de carbonato de diarilo y de 0 a 5 % en peso de otros compuestos secundarios que se producen en la reacción (como por ejemplo alquilaril éter) o impurezas ya contenidas en los ductos, en cada caso con respecto al peso total de la corriente que contiene carbonato de dimetilo. Preferentemente la corriente (22) que contiene carbonato de dimetilo contiene de 50 a 100 % en peso de carbonato de dimetilo, con respecto al peso total de la corriente que contiene carbonato de dimetilo, añadiéndose los porcentajes de los componentes individuales anteriormente mencionados hasta 100 % en peso. La corriente (21) que contiene el compuesto de hidroxí aromático, en particular en los procedimientos que se llevan a cabo de manera continua, además del compuesto de hidroxí aromático pueden contener también partes del carbonato de dimetilo, el carbonato de alquilarilo y/o carbonato de diarilo que se produce en la transesterificación, en cantidades muy bajas el alcohol de reacción y productos secundarios no deseados que se originan en la reacción. Por ejemplo el contenido del carbonato de dimetilo puede ser de 0 a 50 % en peso, el contenido del alcohol de reacción de 0 a 10 % en peso, preferentemente de 0 a 5 % en peso, el contenido del carbonato de alquilarilo y del carbonato de diarilo en cada caso de 0 a 10 % en peso, preferentemente de 0 a 5 % en peso y el contenido de los productos secundarios no deseados de 0 a 5 % en peso, preferentemente de 0 a 1 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la corriente que contiene el compuesto de hidroxí aromático. Con la corriente (21) que contiene el compuesto de hidroxí aromático el catalizador puede alimentarse además a la columna de transesterificación. En este caso el contenido de catalizador es preferentemente de 0 a 5 % en peso, con respecto al peso total de la corriente que contiene el compuesto de hidroxí aromático. Preferentemente la corriente (21) que contiene el compuesto de hidroxí aromático contiene de 50 a 100 % en peso de compuesto de hidroxí aromático, con respecto al peso total de la corriente que contiene el compuesto de hidroxí aromático, añadiéndose los porcentajes de los componentes mencionados individuales mencionados anteriormente hasta el 100 % en peso.

Para las etapas de reacción que aparecen en la columna de pared divisoria pueden utilizarse catalizadores de transesterificación conocidos por la bibliografía de patentes. Estos son catalizadores de transesterificación conocidos por la bibliografía de patentes para la transesterificación de carbonato de dialquilo-fenol, como AlX₃, TiX₃, UX₄, TiX₄, VOX₃, VX₅, ZnX₂, FeX₃, PbX₂ y SnX₄, en los que X representa restos halógeno, acetoxi, alcoxi o ariloxi (documento DE-OS 2 58 412). Los catalizador especialmente preferentes que pueden emplearse según la invención son compuestos de metal como AlX₃, TiX₄, PbX₂ y SnX₄, 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. Son preferentes de manera muy particular compuestos de metal TiX₄. Los compuestos de metal mencionados se utilizan preferentemente en cantidades de 0,001 a 5 % en peso, preferentemente de 0,005 a 5 % en peso y de manera especialmente preferente de 0,01 a 5 % en peso, con respecto al peso de la mezcla de reacción que va a hacerse reaccionar.

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

55 Otros catalizadores que pueden utilizarse según la invención son compuestos orgánicos de estaño de fórmula general (R¹¹)_{4-x}-Sn(Y)_x, en el que Y se refiere a un resto OCOR¹², OH o OR, en la que alquilo R¹² significa alquilo C₁-C₁₂, arilo C₆-C₁₂ o alquilarilo C₇-C₁₃, R¹¹ independientemente de R¹² tiene el significado de R¹² y x un número entero de 1 a 3, compuestos de dialquil-estaño con 1 a 12 átomos C en el resto alquilo o compuestos de bis-(trialquil-estaño), por ejemplo acetato de trimetil-estaño, benzoato de trietil-estaño, acetato de tributil-estaño, acetato de trifenil-estaño, diacetato de dibutil-estaño, dilaurato de dibutil-estaño, dilaurato de dioctil-estaño, adipato de dibutil-estaño, dimetóxido de dibutil-estaño, glicolato de dimetil-estaño, dietóxido de dibutil-estaño, hidróxido de trietil-estaño, estannoxano de hexaetilo, estanoxano de hexabutilo, óxido de dibutil-estaño, óxido de dioctil-estaño,

triooctilato de butil-estaño, triiooctilato de octil-estaño, ácido butilestánnico y ácido octilestánnico en cantidades de 0,001 a 20 % en peso (cf. documento EP 879, EP 880, EP 39 452, DE-OS 34 45 555, JP 79/63023), compuestos de estaño poliméricos de fórmula $[-RR^{11}Sn-O-]$, en la que R y R^{11} independientemente entre sí tienen el significado anteriormente mencionado para R^{12} , por ejemplo poli[oxi(dibutilestannileno)] poli[oxi(dioctilestannileno)], poli[oxi(butilfenilestannileno)] y poli[oxi(difenilestannileno)] (documento DE-OS 34 45 552), hidroxí estanoxano polimérico de fórmula $[-RSn(OH)-O-]$, por ejemplo poli(etilhidroxíestanoxano), poli(butilhidroxíestanoxano), poli(octilhidroxíestanoxano), poli(undecilhidroxíestanoxano) y poli(dodecilhidroxíestanoxanos) en cantidades de 0,001 a 20 % en peso, preferentemente de 0,005 a 5 % en peso, con respecto a carbonato de dialquilo (documento DE-OS 40 06 520). Otros compuestos de estaño que pueden utilizarse según la invención son óxidos de estaño (II) de fórmula general



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

Como otros catalizadores que pueden utilizarse según la invención se consideran compuestos de plomo, dado el caso junto con triorganofosfanos, un compuesto de quelato o un halogenuro de metal alcalino, por ejemplo $Pb(OH)_2-2PbCO_3$, $Pb(OCO-CH_3)_2$, $Pb(OCO-CH_3)_2 \cdot 2LiCl$, $Pb(OCO-CH_3)_2 \cdot 2PPh_3$ en cantidades de 0,001 a 1, preferentemente de 0,005 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) como PbO , PbO_2 , minio, plumbito, y plumbato (documento JP 01/093560), acetato de hierro (III) (documento JP 61/1 72 852), además sales de cobre y/o complejos de metal, por ejemplo de álcali, zinc, titanio y hierro (JP 89/005588).

Además en los procedimientos de acuerdo con la invención pueden utilizarse sistemas de catalizador heterogéneos. Tales son por ejemplo mezcla de óxidos de silicio y titanio que pueden obtenerse mediante hidrólisis común de silicio y halogenuros de titanio (JP 54/125617) o dióxidos de titanio con superficie BET elevada $>20 \text{ m}^2/\text{g}$ (documento DE-OS 40 36 594)).

Catalizadores preferentes para el procedimiento de acuerdo con la invención son los compuestos de metal anteriormente mencionados AlX_3 , TiX_3 , UX_4 , TiX_4 , VOX_3 , VX_5 , ZnX_2 , FeX_3 , PbX_2 y SnX_4 . De manera especialmente preferentes son AlX_3 , TiX_4 , PbX_2 y SnX_4 , de los cuales han de mencionarse a modo de ejemplo tetracloruro de titanio, tetrametóxido de titanio, tetrafenóxido de titanio, tetraetóxido de titanio, tetraisopropilato de titanio, tetradodecilato de titanio, tetraiooctilato de estaño y triisopropilato de aluminio. Especialmente muy preferentes son compuestos de metal TiX_4 . Particularmente preferentes son tetrametóxido de titanio, tetrafenóxido de titanio y tetraetóxido de titanio.

El catalizador se aplica preferentemente junto con la corriente que contiene el/los compuestos/s de hidroxí aromático/s en forma disuelta o suspendida en la primera columna de reacción. Alternativamente el catalizador puede dosificarse también por separado por ejemplo en un alcohol que se corresponde con el alcohol de reacción o un disolvente inerte adecuado. En el caso del uso de catalizadores heterogéneos estos pueden utilizarse en la mezcla con los cuerpos de relleno, en forma adecuada en lugar de cuerpos de relleno o como carga en las plataformas de columna incorporadas eventualmente.

El volumen de retención de líquido previsto en la zona de reacción se mide de manera que el tiempo de permanencia del líquido que discurre a través de esta zona de reacción asciende entre 1 y 120 min, preferentemente de 10 a 60 y de manera especialmente preferente de 15 a 40 min.

Para el ajuste de este tiempo de permanencia pueden utilizarse envases, cuerpos de llenado, plataformas o combinaciones de diferentes piezas montadas posteriormente (por ejemplo envases y plataformas de permanencia). Preferentemente se utilizan plataformas. De manera especialmente preferente se emplean plataformas con un contenido en líquido elevado. Este último se ve influido por el nivel del líquido. El nivel del líquido desgasificado en las plataformas se sitúa entre 20 y 400 mm, preferentemente entre 40 y 300 y de manera especialmente preferente entre 80 y 250 mm.

El número de las etapas de separación teóricas en la zona de reacción se sitúa independientemente del tipo de las piezas montadas posteriormente seleccionadas entre 5 y 100, preferentemente entre 10 y 60 y de manera especialmente preferente entre 20 y 40.

La zona de reacción en el caso de una reacción catalizada heterogéneamente puede contener el catalizador. Además pueden integrarse evaporadores intermedios (K_1ETR_{1-N}) para el ajuste encauzado de la temperatura de reacción deseada.

La reacción se realiza en un intervalo de 100 a 300 °C, preferentemente 150 - 280 °C y de manera especialmente preferente de 180 a 245 °C. La presión de la zona de reacción se sitúa preferentemente en el intervalo de 0,5 a 20 bar, de manera especialmente preferente de 1 a 15 bar, de manera especialmente muy preferente de 2 a 10 bar.

La mezcla de vapor extraída en la cabeza de la columna de pared divisoria que contiene carbonato de dimetilo y alcohol alquílico formado durante la reacción preferentemente después de la condensación en la cabeza de la columna de pared divisoria se alimenta totalmente o parcialmente al menos a otra etapa de procedimiento de la separación de membrana para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico.

- 5 La separación del carbonato de dimetilo y del alcohol de reacción se realiza preferentemente en una combinación de destilación y separación de membrana – denominado en lo sucesivo proceso híbrido.

Si el alcohol de reacción y carbonato de dialquilo forman un azeótropo (por ejemplo metanol y carbonato de dimetilo) entonces preferentemente se emplea un procedimiento al menos de dos etapas como por ejemplo un procedimiento de doble presión, una destilación extractiva, una destilación heteroazeotrópica con un agente adicional de baja ebullición o un procedimiento híbrido. De manera especialmente preferente se aplica el procedimiento de doble presión o un procedimiento híbrido. De manera especialmente muy preferente se aplica el procedimiento de doble presión. Tales procedimientos son conocidos fundamentalmente por el experto en la materia (cf. por ejemplo Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 7, 2007, cap. 6.4. y 6.5.; Chemie Ingenieur Technik (67) 11 / 95).

- 10 Si el alcohol de reacción y carbonato de dialquilo no forman un azeótropo (por ejemplo etanol y carbonato de dietilo), entonces la separación se realiza preferentemente en una columna de destilación individual.

Si el alcohol de reacción y 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 alquilo (alcohol de reacción) presenta preferentemente composición casi azeotrópica. En este caso este preferentemente en un procedimiento de doble presión se alimenta al menos a otra columna de destilación que trabaja a una presión operativa que se sitúa por debajo de la primera columna de destilación. Mediante la presión operativa diferente se desplaza la situación del azeótropo hacia porcentajes más bajos de alcohol de reacción. Como producto de cola de esta segunda o columna de destilación adicional se obtiene alcohol de reacción en una pureza de 90 a 100 % en peso, con respecto al peso total del producto de cola aislado, y como destilado una mezcla casi azeotrópica. La segunda o columnas de destilación adicionales que trabajan a una presión operativa más baja se hace funcionar en formas de realización especialmente muy preferentes preferentemente con el calor de condensación del o de los condensadores de cabeza de la primera columna de destilación.

En el procedimiento de doble presión se aprovecha la dependencia de la presión de la composición azeotrópica de una mezcla de dos sustancias. En el caso de una mezcla de alcohol de reacción (alcohol alquilo) y carbonato de dialquilo, como por ejemplo metanol y carbonato de dimetilo, la composición azeotrópica se desplaza con presión creciente a contenidos de alcohol de reacción más altos. Si se alimenta una mezcla de estos dos componentes a una columna (columna de carbonato de dialquilo), situándose el contenido de alcohol de reacción por debajo de la composición azeotrópica correspondiente para la presión operativa de esta, entonces se obtiene como destilado una mezcla con composición casi azeotrópica y como producto de cola carbonato de dialquilo casi puro. La mezcla azeotrópica obtenida de esta manera se alimenta a otra columna de destilación (columna de alcohol alquilo). Esta funciona en el caso de una presión operativa más baja en comparación con la columna de carbonato de dialquilo. Por ello se desplaza la posición del azeótropo hacia un contenido de alcohol de reacción más bajo. Por ello es posible separar la mezcla azeotrópica obtenida en la columna de carbonato de dialquilo en un destilado con composición casi azeotrópica y alcohol de reacción casi puro. El destilado de la columna de alcohol alquilo se alimenta de nuevo a la columna de carbonato de dialquilo en el lugar adecuado.

La presión operativa de la columna de alcohol alquilo se selecciona preferentemente de manera que esta puede hacerse funcionar con el calor de escape de la columna de carbonato de dialquilo. La presión operativa se sitúa en este caso entre 0,1 y 1 bar preferentemente entre 0,3 y 1 bar. La presión operativa de la columna de carbonato de dialquilo se sitúa en el intervalo de 1 a 50 bar, preferentemente entre 2 y 20 bar.

Otro procedimiento preferido para la separación de azeótropos a partir de alcohol de reacción y carbonato de dimetilo es el procedimiento híbrido. En el procedimiento híbrido se realiza la separación de una mezcla de dos sustancias mediante una combinación de destilación y procedimiento de membrana. En este caso se aprovecha el hecho de que los componentes debido a sus propiedades polares y a su peso molecular diferente pueden separarse mediante membranas al menos parcialmente unos de otros. En el caso de una mezcla de alcohol de reacción y carbonato de dialquilo, como por ejemplo metanol y carbonato de dimetilo, se obtiene en el uso de membranas adecuadas mediante pervaporación o permeación de vapor una mezcla rica en alcohol de reacción como permeato y una mezcla pobre en alcohol de reacción como retentato. Si se alimenta una mezcla de estos dos componentes a una columna (columna de carbonato de dialquilo), estando situado el contenido de alcohol de reacción por debajo de la composición azeotrópica correspondiente para la presión operativa de esta columna entonces se obtiene como destilado una mezcla con contenido de alcohol de reacción notablemente elevado en comparación con la alimentación y como producto de cola carbonato de dimetilo casi puro.

En el caso un procedimiento híbrido de destilación y permeación de vapor el destilado de la columna se extrae en forma de vapor. La mezcla en forma de vapor obtenida de esta manera se alimenta dado el caso tras recalentamiento a una permeación de vapor. Esta se hace funcionar de manera que en el lado del retentato se

- ajusta casi la presión operativa de la columna y en el lado del permeato una presión más baja. La presión operativa de la columna se sitúa en este caso en el intervalo de 1 a 50 bar, preferentemente entre 1 y 20 y de manera especialmente preferente entre 2 y 10 bar. La presión en el lado del permeato se sitúa entre 0,05 y 2 bar. En este caso se obtiene en el lado del permeato una fracción rica en alcohol de reacción con un contenido de alcohol de reacción de al menos 70 % en peso, preferentemente al menos 90 % en peso, con respecto al peso total de la fracción. El retentato que en comparación con el destilado de la columna contiene un porcentaje de alcohol de reacción reducido se condensa dado el caso y se alimenta de nuevo a la columna de destilación.
- En el caso un procedimiento híbrido de destilación y pervaporación el destilado de la columna se extrae de manera líquida. La mezcla obtenida de esta forma se alimenta dado el caso tras el calentamiento a una pervaporación. Esta se hace funcionar de manera que en el lado de retentato se ajusta una presión operativa idéntica o elevada en comparación con la columna en el lado del permeato una presión más baja. La presión operativa de la columna se sitúa en este caso en el intervalo de 1 a 50 bar, preferentemente entre 1 y 20 y de manera especialmente preferente entre 2 y 10 bar. La presión en el lado del permeato se sitúa entre 0,05 y 2 bar. En este caso se obtiene en el lado del permeato una fracción en forma de vapor rica en alcohol de reacción con un contenido de alcohol de reacción de al menos 70 % en peso, preferentemente al menos 90 % en peso, con respecto al peso total de la fracción. El retentato líquido, que obtiene un porcentaje de alcohol de reacción reducido en comparación con el destilado de la columna se alimenta de nuevo a la columna de destilación. Mediante la evaporación del permeato se necesita calor que dado el caso no está contenido de manera suficiente en la corriente de alimentación para la pervaporación. Por tanto una separación de membrana puede calentarse mediante pervaporación dado el caso con intercambiadores de calor adicionales, estando estos integrados o dado el caso instalados entre varias etapas de pervaporación conectadas sucesivamente.
- La separación de carbonato de dimetilo y alcohol de reacción se realiza en el caso de un procedimiento híbrido de manera especialmente preferente mediante una combinación de destilación y permeación de vapor.
- Independientemente de los procedimientos seleccionados para la separación de carbonato de dimetilo y alcohol de reacción las condiciones de procedimiento, como presión y temperatura se seleccionan ventajosamente de modo que el calor de condensación obtenido mediante condensación en el o los condensadores de la/s columna/s de reacción y/o el condensador intermedio o los condensadores intermedios existentes dado el caso de la primera columna de reacción puede utilizarse de manera efectiva.
- El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferentemente de manera continua.
- En el lado de alimentación está situada por encima de la zona de reacción al menos una sección adicional (K_1TLO). Esta no contiene nada de catalizador o en el caso de una reacción catalizada de manera homogénea dado el caso solamente cantidades muy bajas (< 1 % en peso), de modo que la transesterificación en esta sección no tiene lugar, o solamente en medida reducida. El objetivo de esta sección es la separación del carbonato de alquilarilo, de compuestos de ebullición superior y preferentemente también del compuesto de hidroxí aromático del carbonato de dimetilo y alcohol de reacción.
- El número de las etapas de separación teóricas en la sección K_1TLO se sitúa independientemente del tipo de las piezas montadas posteriormente entre 1 y 100, preferentemente entre 5 y 50 y de manera especialmente preferente entre 10 y 30.
- Como piezas montadas posteriormente pueden emplearse envases, cuerpos de llenado o plataformas o combinaciones de diferentes piezas montadas posteriormente (por ejemplo envases y plataformas estructurados). Preferentemente se emplean envases o cuerpos de llenado estructurados.
- En una forma de realización especial esta sección (K_1TLO) contiene también uno o varios condensadores intermedios ($K_{1ICTLO1-N}$). Mediante el empleo de condensadores intermedios el calor de condensación puede evacuarse en un nivel de temperatura superior y por tanto emplearse para el calentamiento de otras secciones de procedimiento o para la generación de un medio de caldeo, como por ejemplo vapor de caldeo.
- Además en el lado de alimentación está situada al menos una sección adicional por debajo de la zona de reacción (K_1TLU). El objetivo de esta sección es la separación del alcohol de reacción y el enriquecimiento del carbonato de dimetilo.
- El número de las etapas de separación teóricas in sección K_1TLU se sitúa independientemente del tipo de las piezas montadas posteriormente entre 1 y 100, preferentemente entre 5 y 50 y de manera especialmente preferente entre 10 y 30.
- Como piezas montadas posteriormente pueden emplearse envases, cuerpos de llenado o plataformas o combinaciones de diferentes piezas montadas posteriormente (por ejemplo envases y plataformas). Preferentemente se utilizan plataformas.
- En el uso de un catalizador de transesterificación homogéneo en esta sección también tiene lugar la reacción. En una forma de realización especial del procedimiento están situadas en esta sección también evaporadores

intermedio (K_1ETLU_{1-N}).

En el lado de extracción están situadas al menos dos secciones. Por encima de la extracción está situada al menos una sección (K_1TRO). Esta sirve para el enriquecimiento de alcohol de reacción, que está contenido en el líquido (11) introducido en el extremo superior de estas secciones.

- 5 El número de las etapas de separación teóricas in sección K_1TRO se sitúa independientemente del tipo de las piezas montadas posteriormente entre 1 y 100, preferentemente entre 5 y 50, y de manera especialmente preferente entre 10 y 30.

10 Como piezas montadas posteriormente pueden emplearse envases, cuerpos de llenado o plataformas o combinaciones de diferentes piezas montadas posteriormente (por ejemplo envases y plataformas). Preferentemente se emplean plataformas.

En una forma de realización especial esta sección contiene también uno o varios evaporadores intermedios (K_1ETRO_{1-N}).

15 Por debajo de la extracción está situada al menos una sección adicional (K_1TRU). Esta sirve para el enriquecimiento de componentes, cuyo punto de ebullición se sitúa por encima del carbonato de dimetilo y que están contenidos en la corriente de vapor (13) de la parte de separación.

El número de las etapas de separación teóricas en la sección K_1TRO se sitúa independientemente del tipo de las piezas montadas posteriormente entre 1 y 100, preferentemente entre 5 y 50 y de manera especialmente preferente entre 10 y 30.

20 Como piezas montadas posteriormente pueden emplearse envases, cuerpos de llenado o plataformas o combinaciones de diferentes piezas montadas posteriormente (por ejemplo envases y plataformas). Preferentemente se emplean plataformas.

En una forma de realización especial esta sección contiene uno o varios condensadores intermedios (K_1ICTRU_{1-N}).

La extracción de la corriente lateral (5) se realiza de manera líquida.

25 En la parte de enriquecimiento (K_1VT) de la columna, que se compone al menos de una sección y que en formas de realización dispone de uno o varios condensadores intermedios (K_1ICVT_{1-N}), se realiza la concentración del alcohol de reacción.

El número de las etapas de separación teóricas en la parte de enriquecimiento se sitúa independientemente del tipo de las piezas montadas posteriormente entre 1 y 100, preferentemente entre 5 y 50 y de manera especialmente preferente entre 10 y 30.

30 Como piezas montadas posteriormente pueden emplearse envases, cuerpos de llenado o plataformas o combinaciones de diferentes piezas montadas posteriormente (por ejemplo envases y plataformas). Preferentemente se emplean cuerpos de llenado o envases estructurados.

35 En el uso de carbonato de dietilo (DEC) como un carbonato de dialquilo no solicitado, el alcohol de reacción puede extraerse en la cabeza de la columna en forma casi pura. En el caso del carbonato de dialquilo carbonato de dimetilo (DMC) en la cabeza de la columna se obtiene una mezcla de metanol-carbonato de dimetilo con composición casi azeotrópica.

40 El vapor (7) que proviene de la parte de enriquecimiento (K_1VT) se condensa parcial o completamente. El condensado que se produce se introduce parcial o completamente como reflujo (8) a la columna. El destilado se extrae por tanto parcialmente en forma de vapor (3) y parcialmente de manera líquida (4). El tipo de la extracción se orienta hacia el reprocesamiento adicional siguiente dado el caso del o de las corrientes de destilado. El porcentaje del destilado (3) en forma de vapor en la corriente de destilado total, es decir la cantidad total de las corrientes 3 y 4, puede ascender entre 0 y 100 %. La relación de reflujo se calcula de la relación de la cantidad de reflujo a la corriente de destilado total y se sitúa entre 0.5 y 50 preferentemente entre 1 y 30 y de manera especialmente preferente entre 5 y 20.

45 El líquido que abandona la parte de enriquecimiento se divide en dos corrientes. Una corriente parcial (10) se introduce en la sección superior en el lado de alimentación (K_1TLO), el líquido restante (11) se introduce en el extremo superior del lado de extracción (K_1TRO). El porcentaje del líquido que abandona en el lado de alimentación con respecto a la cantidad total del líquido que abandona la parte de enriquecimiento (K_1VT) asciende a de 5 a 95 %, preferentemente de 10 a 80 % y de manera especialmente preferente de 25 a 50%.

50 En la parte de separación (K_1AT) de la RWTK se enriquecen carbonato de dimetilo y alcohol de reacción. En una realización preferente del procedimiento la columna de pared divisoria reactiva se hace funcionar de manera que en la parte de separación de la columna solamente se originan bajas cantidades de alcohol de reacción mediante transesterificación. El alcohol de reacción que se origina en la parte de separación y en la cola de la columna llega

parcialmente a la toma de corriente lateral. El funcionamiento de la columna de pared divisoria reactiva debe realizarse preferentemente de manera que el contenido de alcohol de reacción en la corriente lateral es inferior al 5 % en peso, preferentemente inferior al 1 % en peso y de manera especialmente preferente inferior al 0,5 % en peso.

5 El número de las etapas de separación teóricas en la parte de separación se sitúa independientemente del tipo de las piezas montadas posteriormente entre 1 y 80, preferentemente entre 5 y 40 y de manera especialmente preferente entre 5 y 20.

Como piezas montadas posteriormente pueden emplearse envases, cuerpos de llenado o plataformas o combinaciones de diferentes piezas montadas posteriormente (por ejemplo envases y plataformas). Preferentemente se emplean plataformas.

10 En una forma de realización especial en la parte de separación de la RWTK están previstos uno o varios evaporadores intermedio (K_1EAT_{1-N}).

15 El vapor que sale de la parte de separación (K_1AT) se divide en una corriente de vapor hacia el lado de alimentación (12) y una corriente de vapor hacia el lado de extracción (13). El porcentaje de la corriente de vapores hacia el lado de alimentación (12) en la corriente de vapor total, es decir la suma de la corriente 12 y 13, asciende de 5 a 95 %, preferentemente de 10 a 80 % y de manera especialmente preferente de 30 a 75 %.

El líquido que abandona (9) la parte de separación (K_1AT) se concentra adicionalmente en uno o varios evaporadores. En una forma de realización especial el o los evaporadores K_1E_{1-N} sirve como única entrada de calor para la reacción K_1 .

20 La temperatura de cola se sitúa en este caso entre 100 y 300 °C, preferentemente entre 150 y 280 y de manera especialmente preferente entre 200 y 250 °C.

25 El producto de cola de la reacción K_1 (6) contiene compuesto de hidroxi aromático, carbonato de alquilarilo, carbonato de diarilo, carbonato de dimetilo, catalizador y compuestos secundarios (definición de compuestos secundarios: compuestos, que están contenidos en los eductos como impurezas o se originan como productos secundarios no deseados en la reacción) y en una forma de realización preferente se alimenta al menos a nivel de reacción adicional, en el cual el carbonato de alquilarilo preferentemente reacciona adicionalmente mediante desproporción con respecto al carbonato de diarilo.

30 En el caso de carbonato de dimetilo como carbonato de dialquilo se obtiene como destilado (corriente 3 y/o 4) una mezcla de metanol y carbonato de dimetilo con composición casi azeotrópica. Para posibilitar una concentración superior del alcohol de reacción al menos es necesaria una etapa de procesamiento adicional. Una posibilidad para la concentración adicional son procedimientos de membrana. Procedimientos preferentes de membrana son la pervaporación y la permeación de vapor.

Una variante de procedimiento tal con permeación de vapor se describe en la figura 2 a modo de ejemplo.

35 En esta forma de realización especial el destilado (3) se extrae exclusivamente en forma de vapor y una separación de membrana (M) mediante pervaporación. Como permeato (17) se obtiene una fracción rica en metanol con más de 70 % en peso preferentemente más de 90 % en peso de metanol. Como retentato (15) se obtiene una fracción pobre en metanol con menos de 60, preferentemente menos de 50 % en peso de metanol. El permeato (17) rico en metanol se condensa (condensador MPC_{1-N}) y se expulsa del procedimiento. El retentato (15) se condensa en una forma de realización preferente (condensador MRC_{1-N}) y de nuevo se alimenta a la columna de pared divisoria reactiva en la zona de la parte de enriquecimiento (K_1VT).

40 Una forma de realización preferente para la concentración adicional del metanol se ilustra en la figura 3. En este caso el destilado se extrae preferentemente de manera líquida (4). En la corriente de destilado (3) en forma de vapor están contenidos inertes (por ejemplo nitrógeno o dióxido de carbono) y también compuestos secundarios con puntos de ebullición por debajo del metanol o del azeótropo metanol/carbonato de dimetilo.

45 El destilado (4) con una composición casi azeotrópica se alimenta a una columna de destilación (K_6) que se hace funcionar a una presión por debajo de la columna de pared divisoria reactiva. Preferentemente se ajusta una presión inferior a 2 bar, preferentemente inferior a 1 bar. Debido a la presión operativa menor la posición del punto azeótropo se desplaza a contenido de metanol más bajo. Se obtiene una fracción de destilado con composición casi azeotrópica y una fracción de cola con metanol puro. La fracción de destilado se alimenta de nuevo a la columna de pared divisoria reactiva en lugar adecuado, preferentemente en la parte de enriquecimiento (K_1VT).

50 La figura 4 describe una forma de realización especial no reivindicada de la columna de pared divisoria reactiva (K_1) con separación del destilado gaseoso en una separación de membrana. A diferencia de la realización según la imagen 2 la extracción de la corriente lateral (5) que contiene carbonato de dimetilo se realiza en forma de vapor. Esta se condensa, se mezcla dado el caso con una corriente adicional (2) que contiene carbonato de dimetilo y a continuación, dado el caso se alimenta tras evaporación (evaporador K_1W_1) de nuevo a la zona de reacción en el
55 lado de alimentación de la columna de pared divisoria reactiva.

- 5 La figura 5 describe una forma de realización reivindicada de la columna de pared divisoria reactiva con separación del destilado gaseoso en una separación de membrana, realizándose la extracción de la corriente lateral (5) que contiene carbonato de la columna de pared divisoria reactiva como líquido. La corriente lateral líquida se mezcla dado el caso con una corriente (2) que contiene carbonato de dimetilo y a continuación, dado el caso tras evaporación se alimenta de nuevo a la zona de reacción en el lado de alimentación de la columna de pared divisoria reactiva.
- 10 La figura 6 describe una forma de realización especial reivindicada de la columna de pared divisoria reactiva con separación del destilado gaseoso en una separación de membrana.
- En este caso la corriente lateral se extrae de manera líquida, y para la separación de alcohol de reacción todavía contenido eventualmente, se alimenta a una columna de destilación adicional.
- 15 En el caso de una conducción de reacción en particular en el uso de un catalizador homogéneo la transesterificación también tiene lugar en la parte de separación (K_1AT) de la columna de pared divisoria reactiva. Por ello llega alcohol de reacción también al lado de extracción de la columna de pared divisoria reactiva y por tanto también en parte en corriente lateral líquida. En el caso de exigencias altas con respecto al contenido restante de alcohol de reacción este debe separarse en una etapa adicional.
- 20 Esto puede como realizarse tal como se representa en la imagen 6 porque se alimenta la corriente lateral líquida a un separador de corriente lateral (K_9). En este caso se obtiene una fracción de vapor (24) en la cabeza de la columna de separación, que se alimenta de nuevo a la columna de pared divisoria reactiva en el lugar adecuado, preferentemente por encima de la extracción de corriente lateral líquida (5). El producto de cola (25) de la columna de separación (K_9) se mezcla dado el caso con una corriente adicional que contiene carbonato de dimetilo (2) y a continuación, dado el caso tras evaporación se alimenta de nuevo a la zona de reacción (K_1RZ) en el lado de alimentación de la columna de pared divisoria reactiva.
- 25 La figura 7 describe una forma de realización especial de la columna de pared divisoria reactiva con separación del destilado gaseoso en una separación de membrana. En este caso se realiza una extracción en forma de vapor de la corriente lateral.
- A continuación esta corriente lateral mediante un dispositivo para el aumento de presión (K_1V), preferentemente mediante un compresor o ventilador se lleva a una presión superior y dado el caso tras recalentamiento y mezcla con una corriente adicional en forma de vapor que contiene carbonato de dimetilo se alimenta a la zona de reacción (K_1RZ) en el lado de alimentación de la columna de pared divisoria reactiva.
- 30 La figura 1 describe una primera etapa de transesterificación mediante una columna de pared divisoria reactiva ("en general")
- la figura 2 describe una forma de realización especial de la columna de pared divisoria reactiva con separación del destilado gaseoso en una separación de membrana
- 35 la figura 3 describe una forma de realización especial de la columna de pared divisoria reactiva con separación del destilado líquido en una columna de destilación
- la figura 4 describe una forma de realización especial de la columna de pared divisoria reactiva con separación del destilado gaseoso en una separación de membrana, condensación de la corriente lateral en forma de vapor y mezcla del condensado obtenido de esta manera con una corriente de educto.
- 40 la figura 5 describe una forma de realización reivindicada de la columna de pared divisoria reactiva con separación del destilado gaseoso en una separación de membrana, extracción de una corriente lateral líquida de la columna de pared divisoria reactiva y mezcla de esta corriente lateral con una corriente de educto.
- 45 la figura 6 describe una forma de realización especial de la columna de pared divisoria reactiva con separación del destilado gaseoso en una separación de membrana, extracción de una corriente lateral líquida de la columna de pared divisoria reactiva, separación de alcohol de reacción eventualmente todavía contenido en una columna de destilación y mezcla del producto de cola de esta columna de destilación con una corriente de educto.
- la figura 7 describe una forma de realización especial de la columna de pared divisoria reactiva con separación del destilado gaseoso en una separación de membrana, compresión de la corriente lateral en forma de vapor y mezcla vapores sobrecalentado obtenido de esta manera con una corriente de educto caldeada y dado el caso parcialmente evaporada.
- 50 la figura 8 describe la etapa de procedimiento con condensación en un condensador integrado.
- la figura 9 describe la etapa de procedimiento con condensación en un lecho denso.

Las figuras sirven para la explicación a modo de ejemplo de la invención y no han de interpretarse como limitación.

En las figuras 1 a 9 significan

	K1	sección de procedimiento reacción
	K ₁ :	columna reactiva de pared divisoria
5	K ₁ C _{1-N}	condensador/es 1-N
	K ₁ E _{1-N}	evaporador 1 a N
	K ₁ IC _{1-N}	condensador/es intermedio/s 1 a N
	T	pared divisoria
	K ₁ VT _{1-N}	parte de enriquecimiento (dado el caso varias secciones 1-N)
10	K ₁ W _{1.1-N}	recalentador/evaporador/recalentador para corriente que contiene carbonato de dialquilo
	K ₁ W _{2.1-N}	recalentador/evaporador para corriente de educto con compuesto de hidroxí aromático
	K ₁ TRZ	zona de reacción (lado de alimentación de la pared divisoria
	K ₁ E _{TRZ} _{1-N}	evaporador intermedio 1 a N en la zona der zona de reacción
	K ₁ TLO	sección en el lado de alimentación por encima de la zona de reacción
15	K ₁ ICTLO _{1-N}	condensador/es intermedio/s 1-N in K ₁ TLO
	K ₁ TLU	sección en el lado de alimentación por debajo de la zona de reacción
	K ₁ ETLU _{1-N}	evaporador intermedio 1-N in K ₁ TLU
	K ₁ TRO	sección en el lado de extracción por encima de la extracción
	K ₁ ETLO _{1-N}	evaporador intermedio 1-N in K ₁ TRO
20	K ₁ TRU	sección en el lado de extracción por debajo de la extracción
	K ₁ ICTRU _{1-N}	condensador/es intermedio/s 1-N in K ₁ TRU
	K ₁ AT	parte de separación
	K ₁ E _{AT} _{1-N}	evaporador intermedio 1-N en la parte de separación
	K ₁ SC _{1-N}	condensador/es de corriente lateral
25	K ₁ V	compresor de corriente lateral
	K ₆	sección de procedimiento para la destilación del alcohol de reacción (RAK)
	K ₆	alcohol de reacción-columna de destilación (RAKD)
	K ₆ C _{1-N}	condensador/es 1 a N
	K ₆ E _{1-N}	evaporador 1 a N
30	K ₆ VT	parte de enriquecimiento der RAKD
	K ₆ AT	parte de separación der RAKD

Realización especial: procedimiento híbrido que se compone de K1 y separación de membrana

	M	separación de membrana (permeación de vapor o pervaporación)
	MRC	condensador para retentato tras la separación de membrana
35	MPC	condensador para permeato tras la separación de membrana
	K ₉ :	sección de procedimiento para la separación de alcohol de reacción destilativa de carbonato de dialquilo
	K ₉ :	columna de destilación
	K ₉ C _{1-N} :	condensador (dado el caso de varias etapas)
40	K ₉ E _{1-N} :	evaporador para producto de cola (dado el caso de varias etapas)
	K ₉ VT:	parte de enriquecimiento
	K ₉ AT:	parte de separación

Forma de realización especial condensación en el ejemplo de la etapa de procedimiento K1

	K ₁ CS _{1-N} :	segmento de columna con condensación directa
45	K _N W _{3.1-N} :	intercambiador de calor para el enfriamiento de una corriente de recirculación para la condensación in K _N CS _{1-N}

Además en las figuras 1 a 9 se mencionan las siguientes corrientes de sustancias

	1	corriente de educto que contiene compuesto de hidroxí aromático
	2	corriente de educto que contiene carbonato de dialquilo
50	3	destilado en forma de vapor de la reacción K1
	4	destilado líquido de la reacción K1
	5	corriente lateral en forma de vapor o líquida de la K ₁
	6	producto de cola de la reacción K1
	7	corriente de vapor en la cabeza de la K ₁ hacia el/los condensador/es K ₁ C _{1-N}
55	8	reflujo de la K ₁
	9	salida líquida de la parte de separación de la K ₁
	10	salida líquida de la parte de enriquecimiento de la K ₁ hacia el lado de alimentación de la pared divisoria

- 11 salida líquida de la parte de enriquecimiento de la K_1 hacia el lado de extracción der pared divisoria
- 12 corriente de vapor de la parte de separación de la K_1 hacia el lado de alimentación de la pared divisoria
- 13 corriente de vapor de la parte de separación de la K_1 hacia el lado de extracción de la pared divisoria
- 14 alcohol de reacción concentrado
- 5 15 retentato de la separación de membrana (M) hacia el condensador (MRC_{1-N})
- 16 retentato líquido hacia la reacción (K_1)
- 17 permeato de la separación de membrana (M) zum condensador (MPC_{1-N})
- 18 corriente de vapor restante hacia el condensador (MRC_{1-N})
- 19 corriente de vapor restante hacia el condensador (MPC_{1-N})
- 10 20 corriente líquida que contiene carbonato de dialquilo hacia la reacción K_1
- 21 corriente que contiene compuesto de hidroxí aromático hacia K_1
- 22 carbonato de dialquilo corriente que contiene hacia K_1
- 23 corriente de vapor restante hacia K_6C_{1-N}
- 24 corriente de vapor en la cabeza de la K_9
- 15 25 producto de cola de la sección de procedimiento K_9
- 26 corriente de vapor recalentada que contiene carbonato de dialquilo hacia el compresor K_1V hacia K_1
- 27 circuito externo en la condensación en un segmento de columna antes del enfriamiento
- 28 circuito externo en la condensación en un segmento de columna después del enfriamiento

Ejemplo

20 Ejemplo 1

En una columna de pared divisoria reactiva (K_1) que se compone de una parte de enriquecimiento (K_1VT) con 19 etapas teóricas, una parte de separación (K_1AT) con 9 etapas teóricas, una pared divisoria, que divide la columna entre parte de enriquecimiento y de rectificación en un lado de alimentación y lado de extracción, una sección superior en el lado de alimentación (K_1TLO) con 10 etapas teóricas, una zona de reacción (K_1TRZ) en el lado de alimentación de la pared divisoria con 30 plataformas de reacción (retención de líquido/plataforma: 12 l), una sección adicional en el lado de alimentación (K_1TLU) por debajo de la zona de reacción con 10 etapas teóricas, una sección superior en el lado de extracción (K_1TRO) por encima de la toma de corriente lateral (5) con 15 etapas teóricas, una sección inferior en el lado de extracción (K_1TRU) por debajo de la toma de corriente lateral (5) con 15 etapas teóricas, y una parte de separación K_1AT con 6 plataformas (retención de líquido: 12 l) se dosifican 396,9 kg/h de una mezcla (21) con 85,91 % en peso de fenol, 9,32 % en peso de carbonato de dimetilo, 3,22 % en peso de carbonato de difenilo, 1,55 % en peso tetrafenolato de titanio, en el extremo superior de la zona de reacción (K_1TRZ). En el extremo inferior de la zona de reacción (K_1RZ) se alimentan 539 kg/h de una mezcla de vapor (22) de 98,9 % en peso de carbonato de dimetilo, 0,9 % en peso de fenol, 0,2 % en peso de anisol.

La columna de pared divisoria se hace funcionar a una presión de cabeza de 3,6 bar (absoluta) y una relación de reflujo de 18.

En este caso se alimenta 32 % del líquido (10) que sale desde la parte de enriquecimiento de la sección superior del lado de alimentación (K_1TLO), lo que se corresponde con una cantidad de 317 kg/h. El líquido restante (11) se introduce en el extremo superior del lado de extracción (K_1TRO).

En la cola de la columna se ajusta una temperatura de 230 °C empleándose como evaporador de cola (K_1E_1) un evaporador de tipo "kettle". Como medio de caldeo se emplea vapor de caldeo (40 bar).

El vapor que sale de la parte de separación se distribuye de manera uniforme en lado de alimentación y lado de extracción.

El destilado (3) se extrae exclusivamente en forma de vapor. Se obtiene 50 kg/h de una corriente de destilado en forma de vapor con 68 % en peso de metanol y 31,9 % en peso de carbonato de dimetilo. La composición azeotrópica en el caso de la tensión operativa indicada se sitúa en 76 % en peso.

En la corriente lateral (5) se extraen 515 kg/h con 91,3 % en peso de carbonato de dimetilo 8,5 % en peso de fenol y 0,2 % en peso de metanol como líquido.

Además se obtiene como producto de cola de la reacción K_1 394 kg/h de una mezcla de producto (6) con 62,2 % en peso de fenol, 20,6 % en peso de carbonato de metilfenilo, 5,3 % en peso de carbonato de difenilo, 10 % en peso de carbonato de dimetilo, 0,3 % en peso de anisol y 1,6 % en peso tetrafenolato de titanio.

Ejemplo 2

Se emplea la misma columna de pared divisoria reactiva, tal como ya se describió en el ejemplo 1. En el extremo superior de la zona de reacción (K_1TRZ) se dosifican 396,9 kg/h de una mezcla (21) con 85,91 % en peso de fenol, 9,32 % en peso de carbonato de dimetilo, 3,22 % en peso de carbonato de difenilo, 1,55 % en peso tetrafenolato de titanio.

En el extremo inferior de la zona de reacción (K1RZ) se alimentan 312,9 kg/h de una mezcla de vapor (22) recalentada a 10 °C de 86,1 % en peso de carbonato de dimetilo, 13,7 % en peso de fenol y 0,2 % en peso de metanol.

5 La columna de pared divisoria se hace funcionar a una presión de cabeza de 3,6 bar (absoluta) y una relación de reflujo de 14,2.

En este caso se alimenta 37 % (202 kg/h) del líquido (10) que sale desde la parte de enriquecimiento de la sección superior del lado de alimentación (K₁TLO). El líquido restante (11) se introduce en el extremo superior del lado de extracción (K₁TRO).

10 En la cola de la columna se ajusta una temperatura de 230 °C, empleándose como evaporador de cola (K₁E₁) un evaporador de tipo "kettle". Como medio de caldeo se emplea vapor de caldeo (40 bar).

El vapor que sale de la parte de separación se distribuye de manera uniforme en lado de alimentación y lado de extracción.

15 El destilado (3) se extrae exclusivamente en forma de vapor. Se obtiene 20,5 kg/h de una corriente de destilado en forma de vapor con 68 % en peso de metanol y 31,9 % en peso de carbonato de dimetilo. La composición azeotrópica en el caso de la tensión operativa indicada se sitúa en 76 % en peso.

En la corriente lateral (5) se extraen 263 kg/h con 83,4 % en peso de carbonato de dimetilo, 16,3 % en peso de fenol y 0,3 % en peso de metanol como líquido.

20 La corriente lateral se mezcla con una corriente de carbonato de dimetilo adicional (2) con una cantidad de 50 kg/h y un contenido de carbonato de dimetilo de 100 %, se vaporiza, se recalienta y de nuevo se alimenta a la columna de pared divisoria reactiva por debajo de la zona de reacción (K₁RZ).

Además se obtiene como producto de cola de la reacción K1 426,4 kg/h de una mezcla de producto (6) con 70,1 % en peso de fenol, 15,3 % en peso de carbonato de metilfenilo, 3,4 % en peso de carbonato de difenilo, 9,6 % en peso de carbonato de dimetilo, 0,02 % en peso de anisol y 1,44 % en peso tetrafenolato de titanio.

Ejemplo 3

25 Se emplea la misma columna de pared divisoria reactiva, tal como ya se describió en el ejemplo 1 y 2. En el extremo superior de la zona de reacción (K₁TRZ) se dosifican 396,9 kg/h de una mezcla (21) con 85,91 % en peso de fenol, 9,32 % en peso de carbonato de dimetilo, 3,22 % en peso de carbonato de difenilo, 1,55 % en peso tetrafenolato de titanio.

30 En el extremo inferior de la zona de reacción (K₁RZ) se alimentan 386,2 kg/h de una mezcla de vapor (22) recalentada a 10 °C de 89,6 % en peso de carbonato de dimetilo, 10,2 % en peso de fenol y 0,2 % en peso de metanol.

La columna de pared divisoria se hace funcionar a una presión de cabeza de 3,6 bar (absoluta) y una relación de reflujo de 10,4.

35 En este caso se alimenta 37 % (258,2 kg/h) del líquido (10) que sale desde la parte de enriquecimiento de la sección superior del lado de alimentación (K₁TLO). El líquido restante (11) se introduce en el extremo superior del lado de extracción (K₁TRO).

En la cola de la columna se ajusta una temperatura de 230 °C, empleándose como evaporador de cola (K₁E₁) un evaporador de tipo "kettle". Como medio de caldeo se emplea vapor de caldeo (40 bar).

40 El vapor que sale de la parte de separación se distribuye de manera uniforme en lado de alimentación y lado de extracción.

El destilado (3) se extrae exclusivamente en forma de vapor. Se obtiene 33 kg/h de una corriente de destilado en forma de vapor con 68 % en peso de metanol y 31,7 % en peso de carbonato de dimetilo. La composición azeotrópica en el caso de la tensión operativa indicada se sitúa en 76 % en peso.

45 En la corriente lateral (5) se extraen 336,2 kg/h con 88,1 % en peso de carbonato de dimetilo, 11,7 % en peso de fenol y 0,2 % en peso de metanol como líquido.

La corriente lateral se mezcla con una corriente de carbonato de dimetilo adicional (2) con una cantidad de 50 kg/h y un contenido de carbonato de dimetilo de 100 %, se vaporiza, se recalienta y de nuevo se alimenta a la columna de pared divisoria reactiva por debajo de la zona de reacción (K₁RZ).

50 Como producto de cola de la reacción K1 se obtiene 336,2 kg/h de una mezcla (6) con 68,15 % en peso de fenol, 16,71 % en peso de carbonato de metilfenilo, 3,9 % en peso de carbonato de difenilo, 9,8 % en peso de carbonato

de dimetilo, 0,01 % en peso de anisol y 1,43 % en peso tetrafenolato de titanio.

5 En este caso el destilado en forma de vapor se alimenta a una separación de membrana (M) mediante pervaporación. Como retentato se obtiene 16,2 kg/h de una corriente en forma de vapor con 40 % en peso de metanol, que, una vez realizada la condensación en el tercio superior de la parte de enriquecimiento (K₁VT) se alimenta a la columna de pared divisoria reactiva.

Como permeato se obtiene una fracción rica en metanol (17) con 95 % en peso de metanol.

Ejemplo 4

Se describe la misma combinación de columna de pared divisoria reactiva y pervaporación tal como ya se describió en el ejemplo 3.

10 Adicionalmente para ello la corriente lateral (5) líquida de la columna de pared divisoria reactiva (K₁) se alimenta a un separador de corriente lateral (K₉) con únicamente una parte de separación, que contiene 14 etapas teóricas. La separación de corriente lateral no tiene ningún condensador y funciona a una presión operativa de 4 bar, lo que aproximadamente se sitúa a 10 mbar por encima de la presión in der RTWK en la zona de la toma de corriente lateral. El caldeo de la separación de corriente lateral (K₉) se realiza mediante un evaporador de recirculación, que
15 se hace funcionar con vapor de caldeo (6 bar).

En el extremo superior de la zona de reacción (K₁TRZ) se dosifican 396,9 kg/h de una mezcla (21) con 85,91 % en peso de fenol, 9,32 % en peso de carbonato de dimetilo, 3,22 % en peso de carbonato de difenilo, 1,55 % en peso tetrafenolato de titanio.

20 En el extremo inferior de la zona de reacción (K₁RZ) se alimentan 381,9 kg/h de una mezcla de vapor (22) recalentada a 10 °C de 89,7 % en peso de carbonato de dimetilo, 10,1 % en peso de fenol y 0,2 % en peso de metanol.

La columna de pared divisoria se hace funcionar a una presión de cabeza de 3,6 bar (absoluta) y una relación de reflujo de 10,4.

25 En este caso se alimenta 37 % (258.8 kg/h) del líquido (10) que sale desde la parte de enriquecimiento de la sección superior del lado de alimentación (K₁TLO). El líquido restante (11) se introduce en el extremo superior del lado de extracción (K₁TRO).

En la cola de la columna se ajusta una temperatura de 230 °C, empleándose como evaporador de cola (K₁E₁) un evaporador de tipo "kettle". Como medio de caldeo se emplea vapor de caldeo (40 bar).

30 El vapor que sale de la parte de separación se distribuye de manera uniforme en lado de alimentación y lado de extracción.

El destilado (3) se extrae exclusivamente en forma de vapor. Se obtiene 33 kg/h de una corriente de destilado en forma de vapor con 68 % en peso de metanol y 31,7 % en peso de carbonato de dimetilo. La composición azeotrópica en el caso de la tensión operativa indicada se sitúa en 76 % en peso.

35 En la corriente lateral (5) se extraen 336,9 kg/h con 88,3 % en peso de carbonato de dimetilo, 11,44 % en peso de fenol y 0,23 % en peso de metanol como líquido.

El producto de cola de la separación lateral (K₉) tiene un contenido de metanol inferior a 0,2 % en peso y se mezcla con una corriente de carbonato de dimetilo adicional (2) con una cantidad de 50 kg/h y un contenido de carbonato de dimetilo de 100 %, se vaporiza, se recalienta y de nuevo se alimenta a la columna de pared divisoria reactiva por debajo de la zona de reacción (K₁RZ).

40 Como producto de cabeza se extraen 5 kg/h en forma de vapor y de nuevo se alimenta a la columna de pared divisoria reactiva por encima de la toma de corriente lateral (5).

Como producto de cola de la reacción K₁ se obtiene 430,1 kg/h de una mezcla (6) con 68,15 % en peso de fenol, 16,71 % en peso de carbonato de metilfenilo, 3,9 % en peso de carbonato de difenilo, 9,8 % en peso de carbonato de dimetilo, 0,01 % en peso de anisol y 1,43 % en peso tetrafenolato de titanio.

45 En este caso el destilado en forma de vapor se alimenta a una separación de membrana (M) mediante pervaporación. Como retentato se obtiene 16,2 kg/h de una corriente en forma de vapor con 40 % en peso de metanol, que, una vez realizada la condensación en el tercio superior de la parte de enriquecimiento (K₁VT) se alimenta a la columna de pared divisoria reactiva.

Como permeato se obtiene una fracción rica en metanol (17) con 95 % en peso de metanol.

50

Ejemplo 5

Se describe la misma combinación de columna de pared divisoria reactiva, pervaporación y separación lateral tal como ya se describió en el ejemplo 4.

No obstante la columna de pared divisoria reactiva se hace funcionar a una relación de reflujo de 13,4 elevada.

5 En el extremo superior de la zona de reacción (K_1 TRZ) se dosifican 396,9 kg/h de una mezcla (21) con 85,91 % en peso de fenol, 9,32 % en peso de carbonato de dimetilo, 3,22 % en peso de carbonato de difenilo, 1,55 % en peso tetrafenolato de titanio.

10 En el extremo inferior de la zona de reacción (K_1 RZ) se alimentan 514,8 kg/h de una mezcla de vapor (22) recalentada a 10 °C de 94,4 % en peso de carbonato de dimetilo, 5,4 % en peso de fenol y 0,2 % en peso de metanol.

En este caso se alimenta 38 % (377,7 kg/h) del líquido (10) que sale desde la parte de enriquecimiento de la sección superior del lado de alimentación (K_1 TLO). El líquido restante (11) se introduce en el extremo superior del lado de extracción (K_1 TRO).

15 En la cola de la columna se ajusta una temperatura de 230 °C, empleándose como evaporador de cola (K_1 E₁) un evaporador de tipo "kettle". Como medio de caldeo se emplea vapor de caldeo (40 bar).

El vapor que sale de la parte de separación se distribuye de manera uniforme en lado de alimentación y lado de extracción.

20 El destilado (3) se extrae exclusivamente en forma de vapor. Se obtiene 32,7 kg/h de una corriente de destilado en forma de vapor con 74 % en peso de metanol y 25,8 % en peso de carbonato de dimetilo. La composición azeotrópica en el caso de la tensión operativa indicada se sitúa en 76 % en peso.

En la corriente lateral (5) se extraen 470,8 kg/h con 93,9 % en peso de carbonato de dimetilo, 5,9 % en peso de fenol y 0,2 % en peso de metanol como líquido.

25 El producto de cola de la separación lateral (K9) tiene un contenido de metanol inferior a 0,2 % en peso y se mezcla con una corriente de carbonato de dimetilo adicional (2) con una cantidad de 59 kg/h, un contenido de carbonato de dimetilo de 99,9 % y un contenido de metanol de 0,1 % en peso, se vaporiza, se recalienta y de nuevo se alimenta a la columna de pared divisoria reactiva por debajo de la zona de reacción (K_1 RZ).

Como producto de cabeza de la separación lateral (K9) se extraen 15 kg/h en forma de vapor y de nuevo se alimenta a la columna de pared divisoria reactiva por encima de la toma de corriente lateral (5).

30 Como producto de cola de la reacción K1 se obtiene 435,7 kg/h de una mezcla (6) con 65,2 % en peso de fenol, 18,84 % en peso de carbonato de metilfenilo, 4,6 % en peso de carbonato de difenilo, 9,94 % en peso de carbonato de dimetilo, 0,01 % en peso de anisol y 1,41 % en peso tetrafenolato de titanio.

35 En este caso el destilado en forma de vapor se alimenta a una separación de membrana (M) mediante pervaporación. Como retentato se obtiene 12,5 kg/h de una corriente en forma de vapor con 40 % en peso de metanol, que, una vez realizada la condensación en el tercio superior de la parte de enriquecimiento (K_1 VT) se alimenta a la columna de pared divisoria reactiva.

Como permeato se obtiene una fracción rica en metanol (17) con 95 % en peso de metanol.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de carbonatos de alquilarilo y/o carbonatos de diarilo a partir de carbonato de dimetilo y compuestos de hidroxilo aromáticos en presencia de un catalizador mediante una columna de destilación reactiva, que está dividida por encima de la parte de separación (K₁AT) y por debajo de una parte de enriquecimiento (K₁VT) por una pared divisoria (T) que discurre en dirección longitudinal, que impiden total o parcialmente una mezcla transversal de corrientes de líquido y/o de vapor desprendido, hacia un lado de alimentación (Z), en el que se encuentra una zona de reacción, y un lado de extracción (E), **caracterizado porque** al lado de alimentación se alimentan una corriente (21) que contiene el compuesto de hidroxilo aromático y una corriente (22) que contiene el carbonato de dimetilo y
- 5 del lado de extracción se extrae de manera líquida una corriente lateral (5) que contiene carbonato de dimetilo, se mezcla dado el caso con una corriente adicional (2) que contiene carbonato de dimetilo, y a continuación se alimenta a la zona de reacción en el lado de alimentación de la columna de pared divisoria reactiva, y en la cabeza se extrae la mezcla de vapor que contiene carbonato de dimetilo y alcohol alquílico formado durante la reacción y se separa en una separación por membrana.
- 10
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la pared divisoria impide completamente una mezcla transversal de corrientes de líquido y/o de vapor desprendido.
- 15
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la corriente (21) que contiene el compuesto de hidroxilo aromático se alimenta por encima de esta zona de reacción y la corriente (22) que contiene el carbonato de dimetilo se alimenta por debajo de la zona de reacción.
- 20
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en el caso del compuesto de hidroxilo aromático se trata de fenol y en el caso del carbonato de diarilo se trata de carbonato de difenilo.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la reacción se cataliza de manera homogénea.
- 25
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la corriente (21) que contiene el compuesto de hidroxilo aromático contiene el catalizador de transesterificación.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la corriente (21) que contiene el compuesto de hidroxilo aromático y/o la corriente (22) que contiene carbonato de dimetilo se alimentan en forma de vapor o calentadas.
- 30
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la corriente que contiene el compuesto de hidroxilo aromático se dosifica en forma líquida o solamente con bajo porcentaje de vapor y la corriente que contiene carbonato de dimetilo se alimenta en forma de vapor o sobrecalentada.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en el lado de alimentación por encima de la zona de reacción se encuentra al menos una sección adicional (K₁TLO), que no contiene nada de catalizador o como máximo el 1 % en peso de catalizador.
- 35
10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado porque** la sección (K₁TLO) está equipada con al menos un condensador intermedio y el calor de condensación obtenido mediante condensación en este condensador se recircula directa o indirectamente de nuevo al procedimiento.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en el lado de alimentación por debajo de la zona de reacción se encuentra al menos una sección adicional (K₁TLU).
- 40
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado porque** el o los condensador/es intermedio/s está/n integrado/s en la columna o realizado/s como condensador/es intermedio/s separado/s por fuera de la columna.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la reacción se realiza a una temperatura de 100 a 300 °C y una presión de 0,5 a 20 bares.
- 45
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el destilado que proviene de la parte de enriquecimiento (K₁VT) se introduce parcial o completamente como reflujo a la columna, situándose la relación de reflujo en de 0,5 a 50.

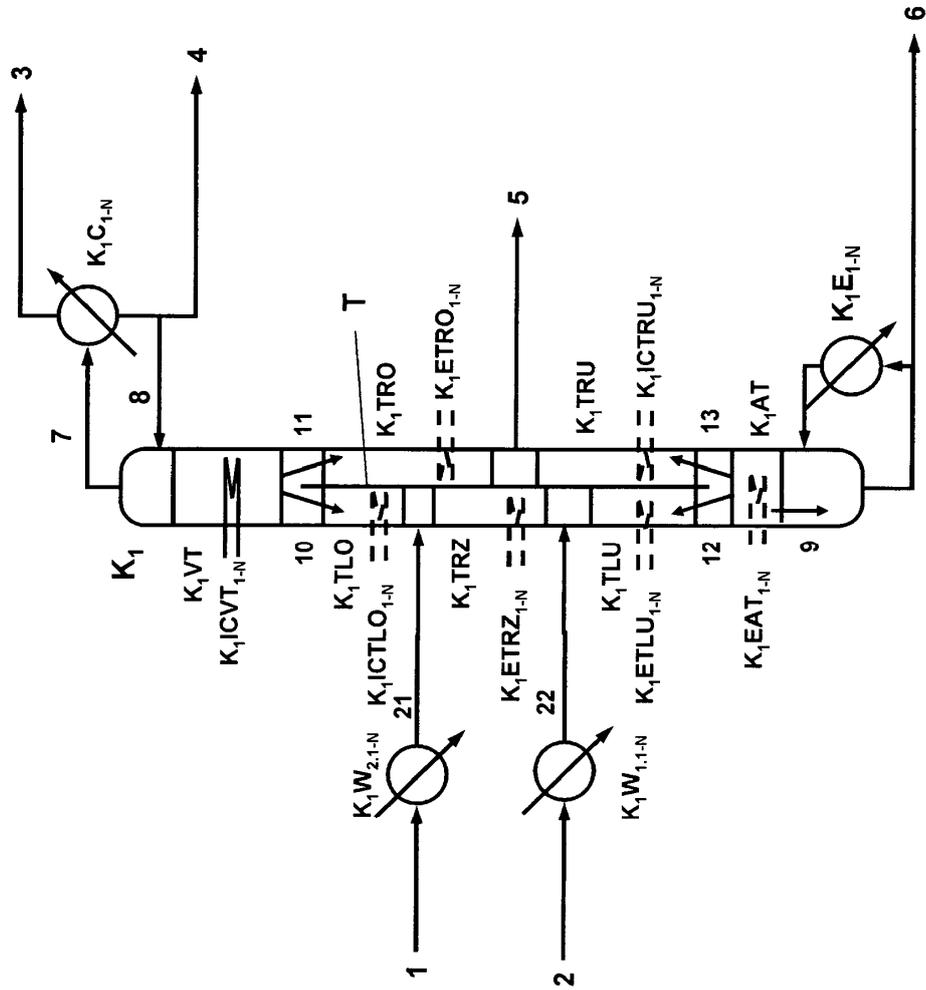


Fig. 1

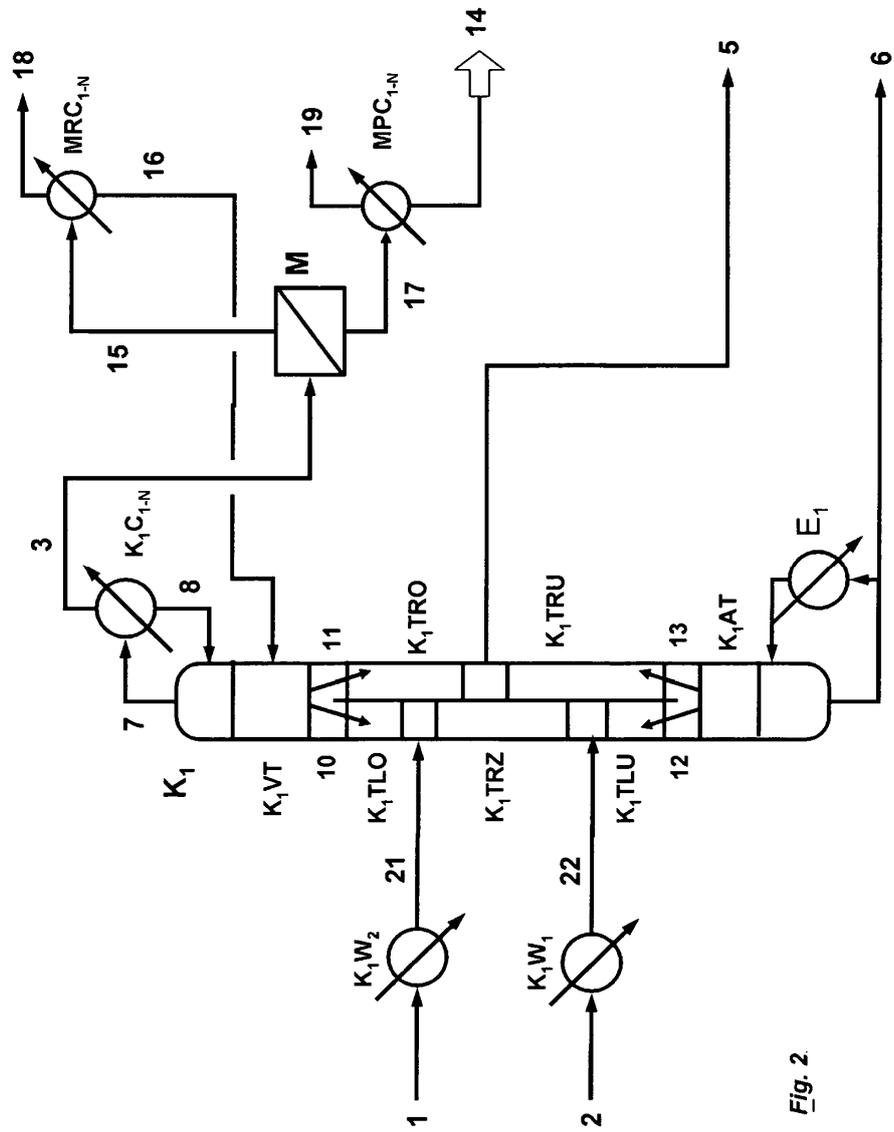


Fig. 2

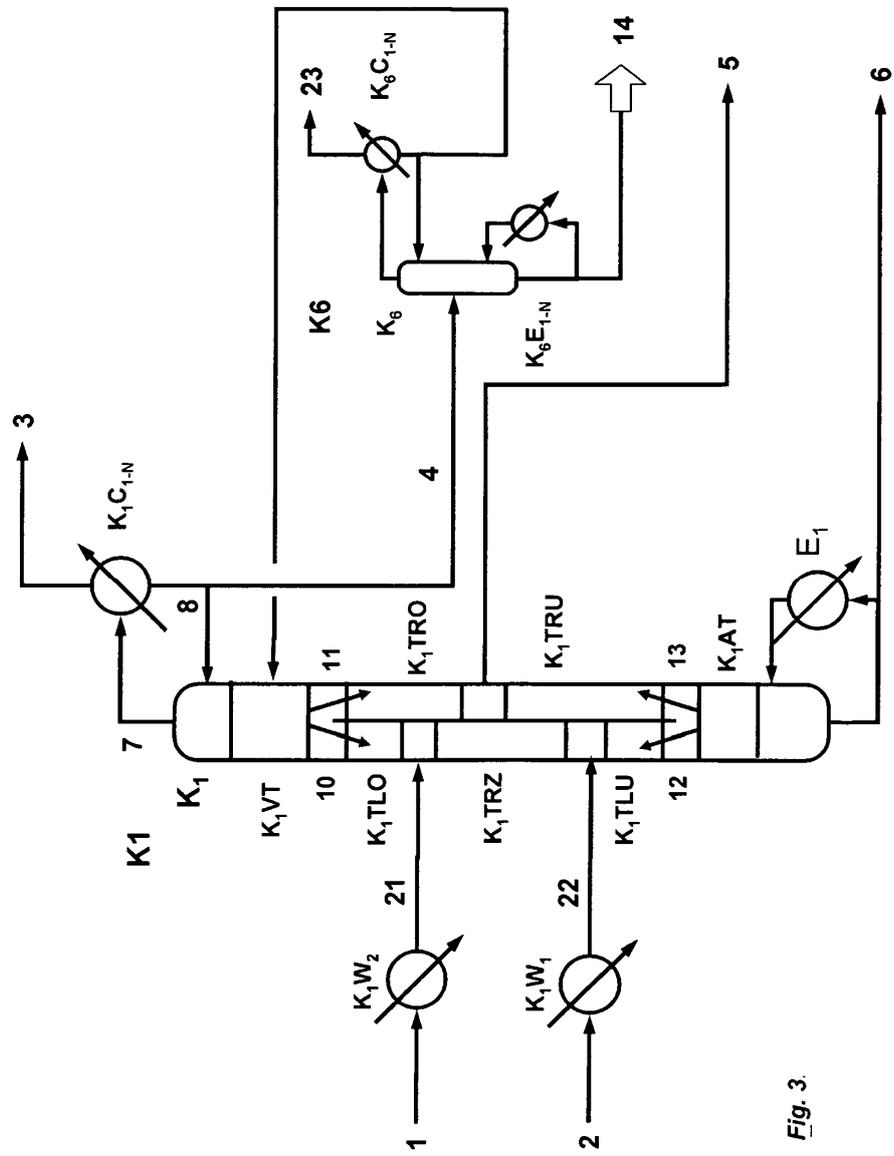


Fig. 3.

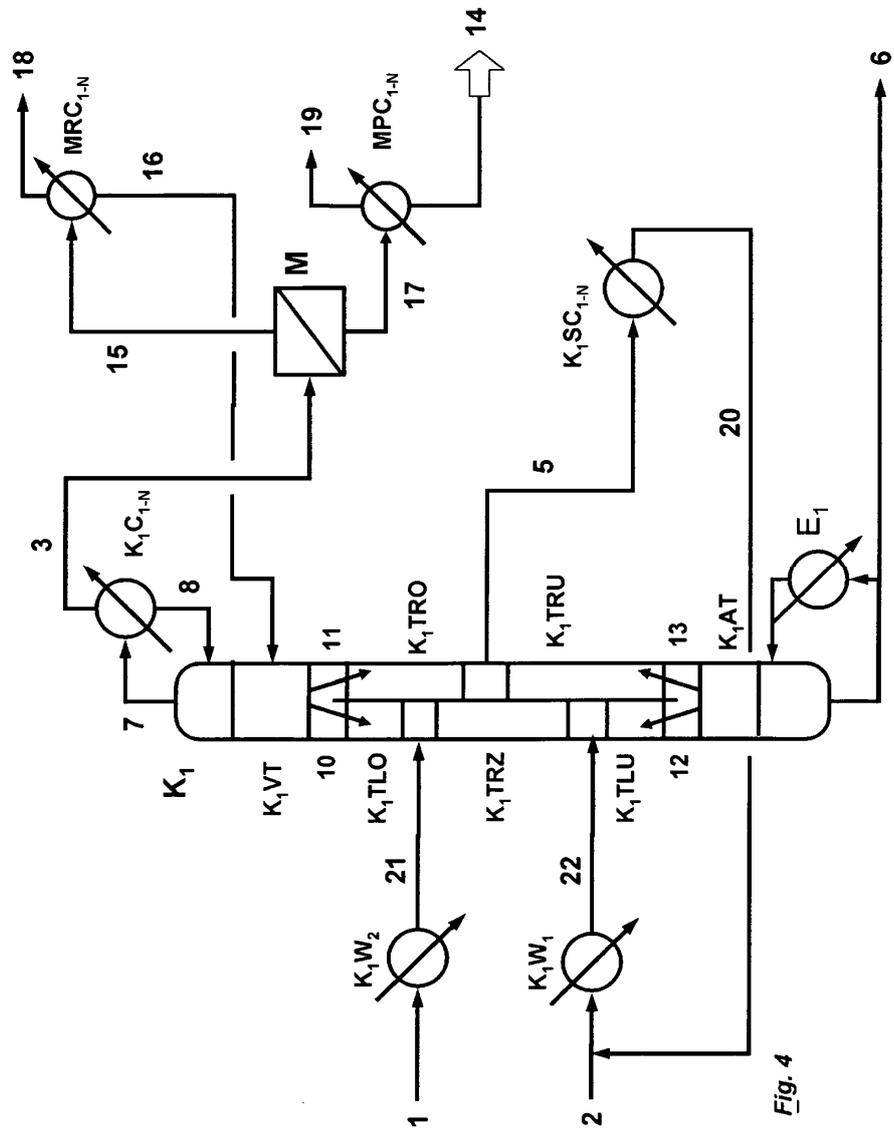


Fig. 4

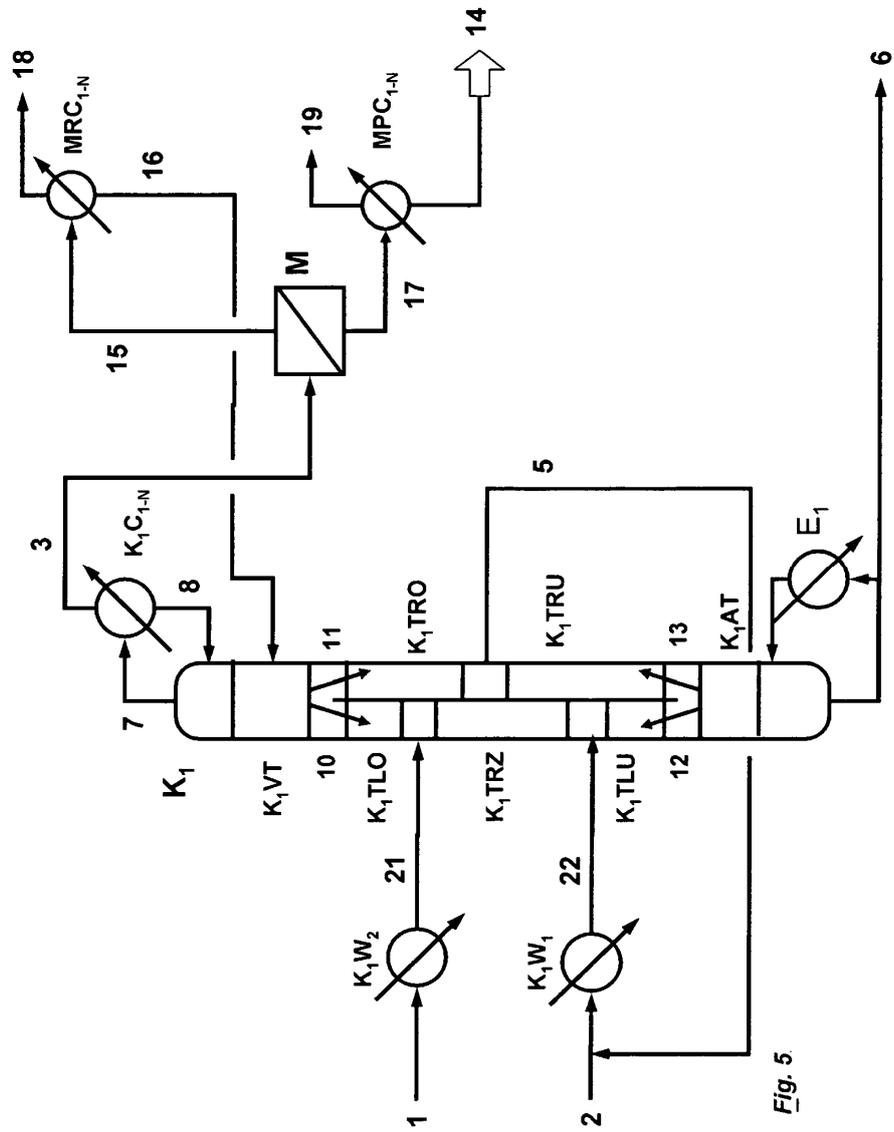


Fig. 5

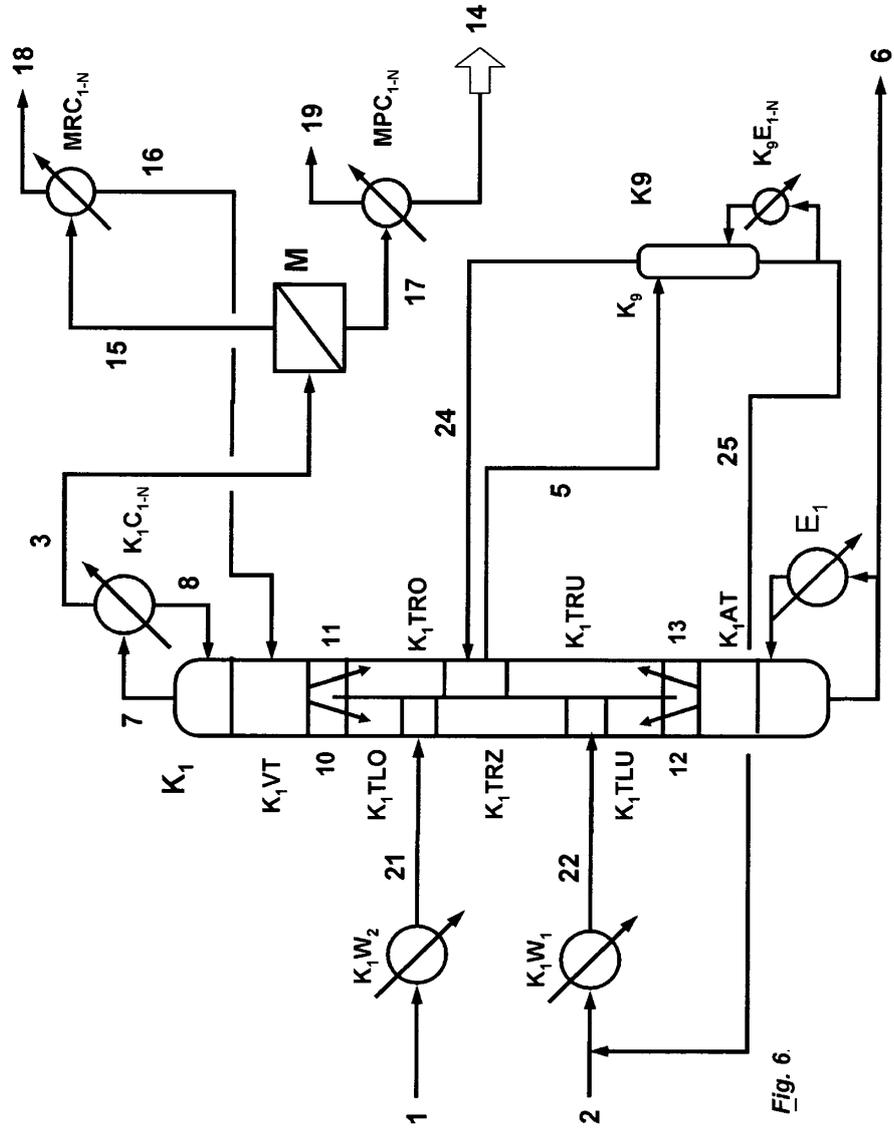


Fig. 6.

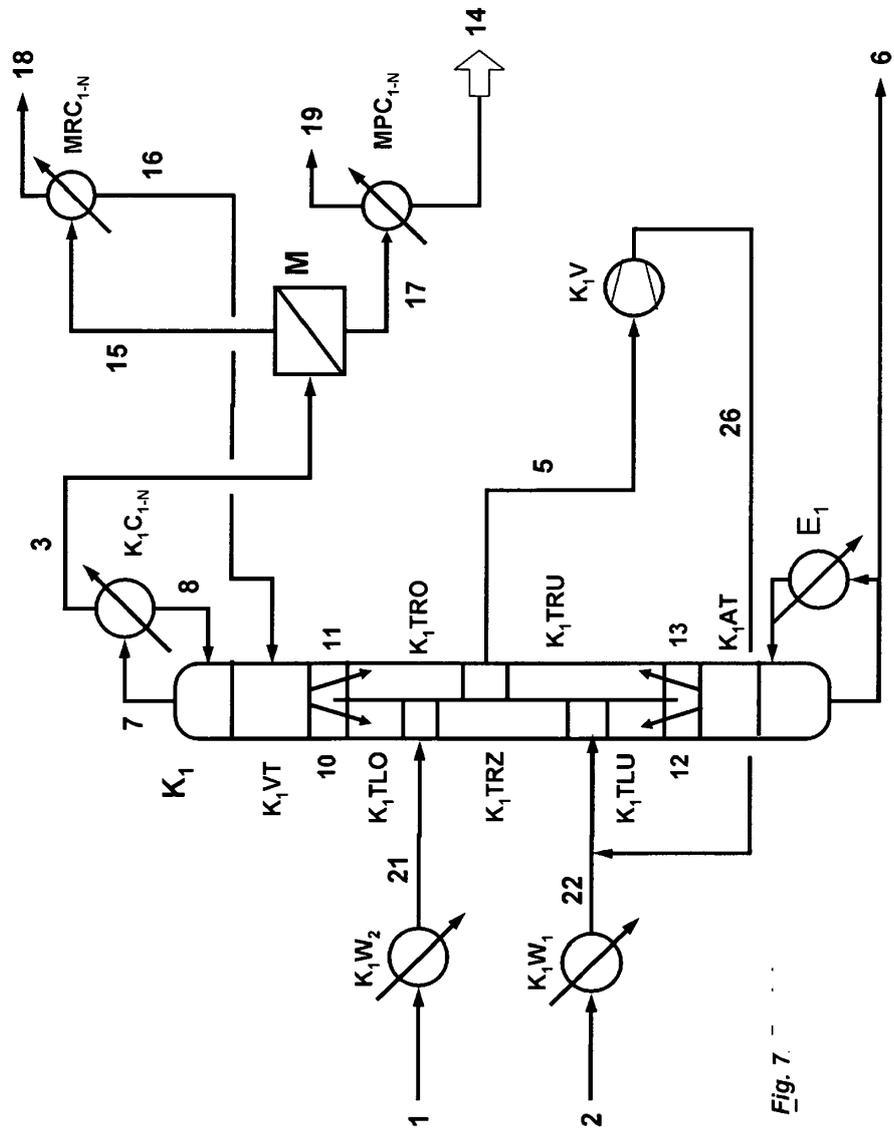


Fig. 7.

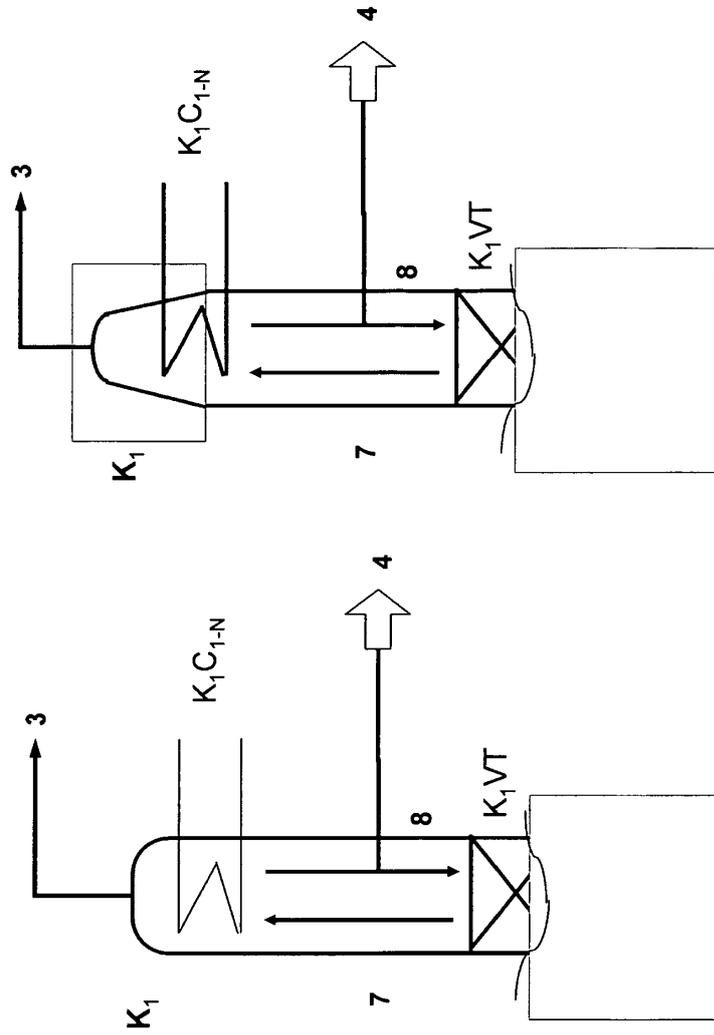


Fig. 8.

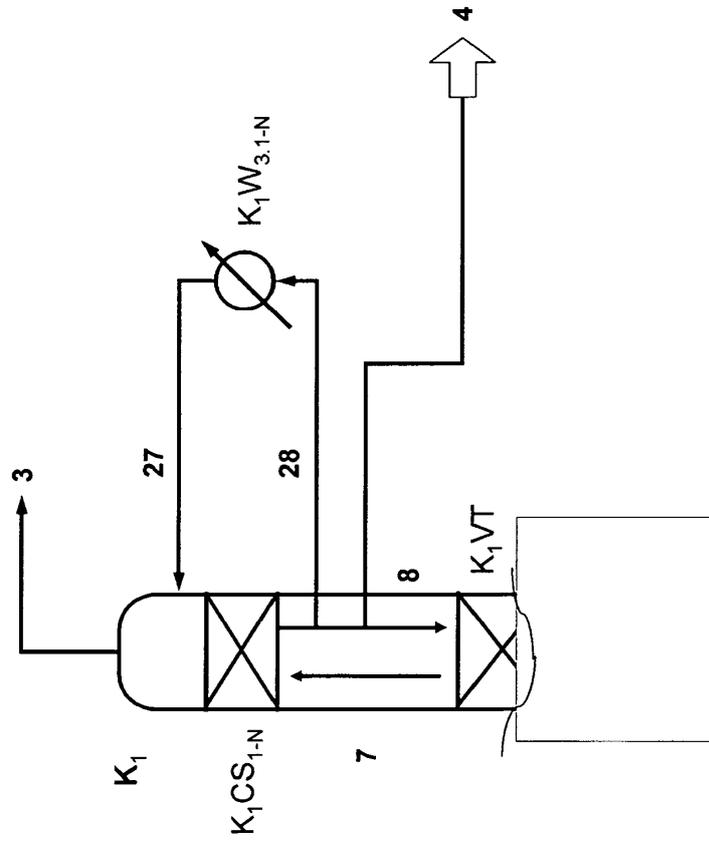


Fig. 9