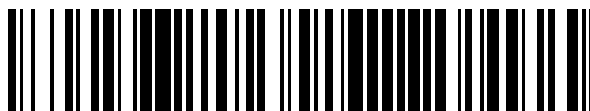


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 678 247**

51 Int. Cl.:

C07C 68/06 (2006.01)

C07C 69/96 (2006.01)

B01D 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2012 PCT/US2012/067979**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.06.2013 WO13086016**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2012 E 12805501 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2788314**

54 Título: **Un procedimiento para producir carbonatos aromáticos**

30 Prioridad:

07.12.2011 US 201161567866 P

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

09.08.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

VAPORCIYAN, GARO GARBIS

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 678 247 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

Un procedimiento para producir carbonatos aromáticos

Campo de la invención

Esta invención se refiere a la producción de carbonatos aromáticos

5 Antecedentes de la invención

Los carbonatos aromáticos típicamente se producen por una reacción de transesterificación entre un carbonato de dialquilo y un hidroxicompuerto aromático. Esta reacción se lleva a cabo típicamente en presencia de un catalizador para acelerar la reacción de transesterificación. Los carbonatos aromáticos son útiles como materias primas para la producción de policarbonatos aromáticos que se usan como plásticos de ingeniería.

- 10 La patente de EE. UU. núm. 5,334,742 describe un procedimiento para preparar carbonatos de diarilo haciendo reaccionar carbonatos de dialquilo con fenol usando catalizadores de transesterificación convencionales en una combinación específica de columnas con acoplamiento de masas y con acoplamiento de energía. La publicación de patente internacional WO 01/00560 describe un procedimiento para preparar carbonatos aromáticos por reacción en fase gaseosa o reacción en fase líquida de carbonato de dimetilo con fenol en presencia de un catalizador de titanio-sílice seguido por la reacción en fase líquida del carbonato de metilfenilo preparado en presencia de un catalizador de titanio-sílice para producir los carbonatos aromáticos.

- 15 La patente de Corea del Sur KR20080023533 describe un método para preparar un carbonato de diarilo a partir de un carbonato de dialquilo y un alcohol arílico, en donde se produce un carbonato de alquilarilo como un producto intermedio en una columna de destilación de primera reacción, que se proporciona con una parte de purificación superior y una capa de catalizador heterogéneo inferior. En dicho método, tanto el carbonato de dialquilo como el alcohol arílico se inyectan en la parte de arriba de la capa de catalizador heterogéneo. Una parte de la corriente de fondo líquida, que comprende el producto intermedio carbonato de alquilarilo y materiales no reaccionados, se envía a un primer aparato de purificación, que se proporciona con un tambor de expansión súbita y un aparato de destilación para eliminar carbonato de dialquilo. Con dicho tambor de expansión súbita puede separarse agua de dicha corriente líquida antes de que se introduzca la última corriente en el aparato de destilación para eliminar carbonato de dialquilo. Además, la patente de Corea del Sur KR20080023533 describe una presión para la columna de destilación de primera reacción que es 0,1 MPa a 1 MPa (1 bar a 10 bar) y una temperatura para el lecho catalítico en esa columna que es de 100 °C a 300 °C.

- 20 La patente internacional WO2011067263 describe un procedimiento para preparar un carbonato de diarilo a partir de un carbonato de dialquilo y un alcohol arílico usando una serie de columnas de destilación reactivas.

Sumario de la invención

- 25 La invención proporciona un método para producir un carbonato aromático que comprende: poner en contacto una corriente que comprende un hidroxicompuerto aromático y agua y una corriente que comprende un carbonato de dialquilo en una columna de destilación reactiva que contiene un lecho de catalizador de transesterificación heterogéneo, teniendo el lecho una parte de arriba y un fondo y retirándose una corriente de producto que comprende el carbonato de alquilarilo de la columna de destilación reactiva; en donde el hidroxicompuerto aromático se alimenta a la columna en un primer punto de alimentación situado al menos una bandeja teórica por encima de la parte de arriba del lecho catalítico; en donde el carbonato de dialquilo se alimenta a la columna de destilación reactiva en un punto por debajo de la parte de arriba del lecho catalítico; en donde el hidroxicompuerto aromático tiene un contenido de agua menor que un 0,5% en peso cuando se pone en contacto primero la parte de arriba del lecho catalítico de transesterificación heterogéneo; en donde la columna de destilación reactiva opera a una presión en el intervalo de desde 0,1 MPa a 0,5 MPa (1 bara a 5 bara); en donde la temperatura en el lecho catalítico heterogéneo está en el intervalo de desde 100 °C a 250 °C; en donde la columna de destilación reactiva contiene componentes internos entre la parte de arriba del lecho catalítico y el primer punto de alimentación.

- 30 Un aparato adecuado para uso en la invención es un aparato para producir un carbonato aromático que comprende: una columna de destilación reactiva que tiene una salida en la parte de arriba y una salida en el fondo y al menos dos entradas; una línea de alimentación de fenol para transportar fenol cuya línea de alimentación está en comunicación de fluido con una de las entradas; una línea de alimentación de carbonato de dietilo para transportar carbonato de dietilo cuya línea de alimentación está en comunicación de fluido con una de las entradas; una línea de producto en la parte de arriba para transportar un producto de destilado de cabeza que está en comunicación de fluido con la salida en la parte de arriba; una línea de producto de fondo para transportar un producto de los fondos que está en comunicación de fluido con la salida del fondo; un lecho catalítico heterogéneo que tiene una parte de arriba y un fondo que está situado en la columna de destilación reactiva en donde la línea de alimentación de fenol está situada al menos una bandeja teórica por encima de la parte de arriba del lecho catalítico.

55

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 representa un aparato para la producción de carbonatos aromáticos.

Descripción detallada

5 El procedimiento para producir carbonatos aromáticos implica la transesterificación de carbonatos de dialquilo e hidroxicompuestos aromáticos. Los carbonatos aromáticos producidos están típicamente en la forma de carbonatos de alquilarilo, aunque pueden formarse carbonatos de diarilo por una reacción de desproporción posterior. Los carbonatos aromáticos producidos en la columna de destilación reactiva pueden ser carbonatos de alquilarilo, carbonatos de diarilo o una mezcla de los mismos.

10 El carbonato de dialquilo se representa por la fórmula R^1OCOOR^1 . R^1 representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alicíclico que tiene de 3 a 10 átomos de carbono o un grupo aralquilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos de R^1 incluyen un grupo alquilo, tal como metilo, etilo, propilo, alilo, butilo, butenilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo y ciclohexilmetilo e isómeros de los mismos. Más ejemplos de R^1 incluyen un grupo alicíclico, tal como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo y un grupo aralquilo, tal como bencilo, fenetilo, fenilpropilo, fenilbutilo, metilbencilo e isómeros de los mismos.

15 El grupo alquilo, alicíclico o aralquilo puede ser sustituido como un sustituyente tal como un grupo alquilo inferior, un grupo alcoxi inferior, un grupo ciano y un átomo de halógeno.

20 Ejemplos del carbonato de dialquilo son carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dialilo, carbonato de dibutenilo, carbonato de dibutilo, carbonato de dipentilo, carbonato de dihexilo, carbonato de diheptilo, carbonato de dioctilo, carbonato de dinonilo, carbonato de didecilo, carbonatado de dicitopentilo, carbonato de dicitohexilo, carbonato de dicitocloheptilo, carbonato de dibencilo, carbonato de difenilo, carbonato de di(fenilpropilo), carbonato de di(fenilbutilo), carbonato de di(clorobencilo), carbonato de di(metoxibencilo), carbonato de di(metoximetilo), carbonato de di(metoxietilo), carbonato de di(cloroetilo), carbonato de di(cianoetilo) e isómeros de los mismos.

25 Se prefiere un carbonato de dialquilo donde R^1 es un grupo alquilo que tiene cuatro o menos átomos de carbono. El carbonato de dialquilo es lo más preferiblemente carbonato de dietilo.

30 El hidroxicompuesto aromático se representa por la fórmula Ar^1OH donde Ar^1 representa un grupo aromático que tiene de 5 a 30 átomos de carbono y el tipo de compuesto no se limita siempre que el grupo hidroxilo esté unido directamente al grupo aromático. Los ejemplos de Ar^1 incluyen un grupo fenilo y varios grupos alquilfenilo, tales como toliilo, xililo, trimetilfenilo, tetrametilfenilo, etilfenilo, propilfenilo, butilfenilo, dietilfenilo, metiletilfenilo, pentilfenilo, hexilfenilo, ciclohexilfenilo e isómeros de los mismos; varios grupos alcoxifenilo, tales como metoxifenilo, etoxifenilo, butoxifenilo e isómeros de los mismos; varios grupos fenilo halogenados, tales como fluorofenilo, clorofenilo, bromofenilo, clorometilfenilo, diclorofenilo e isómeros de los mismos.

35 Los ejemplos de hidroxicompuestos aromáticos que tienen estos Ar^1 incluyen fenol; varios alquilfenoles tales como cresol, xilenol, trimetilfenol, tetrametilfenol, etilfenol, propilfenol, butilfenol, dietilfenol, metiletilfenol, metilpropilfenol, dipropilfenol, metilbutilfenol, pentilfenol, hexilfenol y ciclohexilfenol; varios alcoxifenoles, tales como metoxifenol y etoxifenol e isómeros de los mismos. Se prefiere un monohidroxicompuesto aromático donde Ar^1 es un grupo aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono y el más preferido es fenol.

40 La reacción de transesterificación produce un carbonato de alquilarilo que corresponde a los agentes reaccionantes alimentados a la columna de destilación reactiva y un alquilhidroxicompuesto. En una realización, la reacción de transesterificación se lleva a cabo con fenol y carbonato de dietilo y los productos resultantes son carbonato de etilfenilo y etanol. En otra realización donde la reacción se lleva a cabo con fenol y carbonato de dimetilo, los productos de transesterificación resultantes serán carbonato de metilfenilo y metanol.

45 La reacción de transesterificación es una reacción de equilibrio y el equilibrio se desvía hacia los agentes reaccionantes. Además, la velocidad de reacción es baja. Para ayudar al desplazamiento del equilibrio para producir más carbonatos aromáticos, la reacción se lleva a cabo en una columna de destilación reactiva. La columna de destilación reactiva opera de manera que los productos de transesterificación se eliminan en la corriente de producto del destilado de cabeza.

50 La segunda reacción de equilibrio que tiene lugar en la columna de destilación reactiva es la reacción de desproporción. Esta reacción tiene lugar cuando dos moléculas de carbonato de alquilarilo se desproporcionan y forman un carbonato de diarilo y un carbonato de dialquilo. En la realización donde se forman carbonato de etilfenilo y etanol por transesterificación, los productos de la reacción de desproporción serían carbonato de difenilo y carbonato de dietilo. En la realización donde se forman carbonato de metilfenilo y metanol, los productos de la reacción de desproporción serían carbonato de difenilo y carbonato de dimetilo.

55 Los productos de la reacción de transesterificación y/o la reacción de desproporción se eliminan de la columna de destilación reactiva en una o más salidas y se separan y/o se reciclan a la columna de destilación reactiva u otras

unidades del procedimiento.

La columna de destilación reactiva contiene cualquier componente interno conocido para un experto en la materia que sea útil en una columna de destilación reactiva. Ejemplos de columnas adecuadas incluyen columnas de tipo platos usando una bandeja, tal como una bandeja de burbujeo, una bandeja perforada, una bandeja de válvulas y una bandeja de flujo inverso y columnas de tipo empaquetadas, empaquetadas con varios empaquetamientos, tales como anillos Raschig, anillo Lessing, anillo Pall, sillas de Berl, silla Intelox, un empaquetamiento Dixon, un empaquetamiento McMahon, un paquete Heli, empaquetamiento Sulzer y Mellapak.

El catalizador heterogéneo usado en esta columna de destilación reactiva puede ser cualquier catalizador conocido para un experto en la materia que sea útil para acelerar la reacción de transesterificación. El catalizador heterogéneo puede comprender titanio, cromo, tungsteno, molibdeno, vanadio, estaño, plomo, cobre, metales alcalinos, cinc, cadmio, hierro, circonio, ácido de Lewis, compuestos formadores de ácido de Lewis o una mezcla de los mismos. El catalizador comprende preferiblemente titanio.

El catalizador heterogéneo puede ser soportado sobre óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de silicio, carbono activo o una mezcla de los mismos. El catalizador está soportado preferiblemente sobre sílice. El catalizador es preferiblemente titanio soportado sobre sílice.

Además, puede añadirse un catalizador homogéneo a la reacción. En una realización, el catalizador homogéneo puede ser añadido para reemplazar metales que se lixivian del catalizador heterogéneo. El catalizador homogéneo preferiblemente comprende etanolato de titanio, fenolato de titanio o carbonato de titanio. El catalizador homogéneo puede ser alimentado en una disolución de fenol.

Puede añadirse el catalizador homogéneo para mantener una concentración específica de metales en la columna de destilación reactiva. La concentración de metales en la columna puede controlarse midiendo el nivel de metales en la corriente de producto de fondo. La concentración de metales puede estar en el intervalo de desde 10 mg a 2000 mg de metal por kilogramo de corriente de producto, preferiblemente de desde 50 mg/kg a 250 mg/kg y más preferiblemente de desde 80 mg/kg a 200 mg/kg.

Una de las dificultades encontradas en esta reacción es que el catalizador heterogéneo se desactiva por contacto con agua. El hidroxicompuesto aromático usado como agente reaccionante en este procedimiento contiene típicamente agua. Incluso cuando se purifica para eliminar el agua está presente una cantidad residual de agua normalmente en la corriente de hidroxí aromático. El agua puede estar presente en la corriente de alimentación que comprende el hidroxicompuesto aromático en una cantidad de hasta un 0,5% en peso, pero preferiblemente solo está presente en una cantidad menor que 1000 ppm en peso, más preferiblemente menor que 300 ppm en peso y lo más preferiblemente menor que 150 ppm en peso. La especificación industrial para fenol es 150 ppm en peso de agua e incluso fenol que satisface esa especificación puede dar como resultado la desactivación del catalizador.

Algunos métodos posibles para eliminar este agua incluyen separar el agua en una columna de destilación aparte y usar un adsorbente o absorbente. El uso de una columna dedicada daría como resultado un coste y uso de energía aumentados. Además, es difícil encontrar adsorbentes o absorbentes que puedan lograr el nivel de agua deseado pero que no lixivien sustancias que tendrían un efecto perjudicial sobre el catalizador o el procedimiento.

La invención proporciona un método de operación de la columna de destilación reactiva para reducir la cantidad de agua que se pone en contacto con el catalizador heterogéneo sin que se requiera una separación adicional de agua de la alimentación de hidroxí aromático que sería caro o difícil.

El método y el aparato usados para llevar a cabo el método se describirán además con relación a la figura 1. Se entiende que un experto en la materia puede modificar el aparato y el método representado en la figura 1, mientras aún se esté llevando a cabo la invención como se describe y como se reivindica de ahora en adelante. La figura no representa cada pieza del equipo que se usaría en el procedimiento incluyendo evaporadores, condensadores, intercambiadores de calor, válvulas y bombas, pero un experto en la materia puede determinar dónde colocar estos artículos en el procedimiento.

La figura 1 representa una columna 10 de destilación reactiva para llevar a cabo una reacción de transesterificación de un carbonato de dialquilo y un hidroxicompuesto aromático. Un lecho 22 catalítico heterogéneo se sitúa en el interior de la columna de destilación reactiva. El lecho catalítico tiene una parte de arriba 30 y un fondo 32. Puede situarse un tamiz catalítico u otro dispositivo para soportar el catalizador en el sitio en la parte de arriba 30 y/o en el fondo 32.

La columna de destilación reactiva tiene una entrada 12 para la corriente que contiene hidroxicompuesto aromático que se sitúa por encima de la parte de arriba 30 del lecho catalítico heterogéneo. La entrada 14 se usa para alimentar la corriente de carbonato de dialquilo a la columna. La entrada 16 es una entrada opcional para catalizador homogéneo. En otra realización, el catalizador homogéneo puede alimentarse a la columna de destilación reactiva por la entrada 12 o la entrada 14.

La columna de destilación reactiva tiene una salida 18 para una corriente de producto de destilado de cabeza que

típicamente comprende un carbonato de dialquilo, un hidroxicompuesto de alquilo y un hidroxicompuesto aromático. La columna también presenta una salida 20 para una corriente de producto de fondo que comprende típicamente un hidroxicompuesto aromático, un carbonato de dialquilo, un carbonato de alquilarilo, carbonato de diarilo. Cualquiera de las salidas puede contener subproductos formados durante la reacción.

5 La columna de destilación reactiva opera en condiciones de reacción que son favorables para la reacción de transesterificación. Estas condiciones dan como resultado una separación del agua de la corriente que comprende el hidroxicompuesto aromático. El agua se retira de la corriente antes de que la corriente entre en contacto con el catalizador heterogéneo, evitando la desactivación del catalizador.

10 La columna opera a una presión en el intervalo de desde 0,1 MPa a 0,5 MPa (1 bara a 5 bara), preferiblemente en un intervalo de desde 0,2 MPa a 0,4 MPa (2 bara a 4 bara). Típicamente la columna opera de manera que la temperatura en el lecho catalítico heterogéneo esté en un intervalo de desde 100 °C a 250 °C, preferiblemente en un intervalo de desde 150 °C a 230 °C y más preferiblemente en un intervalo de desde 170 °C a 210 °C.

15 La columna contiene algún tipo de componentes internos entre la parte de arriba 30 del lecho catalítico y la entrada 12, por ejemplo, bandejas, empaquetamiento, anillos Pall, anillos Raschig u otros componentes internos conocidos para un experto en la materia incluyendo los descritos previamente. Los componentes internos ayudan en la separación del agua del hidroxicompuesto aromático.

La distancia vertical en la columna de destilación reactiva puede dividirse en una serie de bandejas teóricas que se requieren para efectuar el grado de separación deseado. La distancia entre la entrada 12 y la parte de arriba 30 del lecho catalítico es al menos una bandeja teórica y preferiblemente al menos dos bandejas teóricas.

20 La eficacia del procedimiento puede evaluarse determinando la cantidad de agua presente en el lecho catalítico heterogéneo. Esto puede ser una medida absoluta y en este caso la cantidad de agua en el lecho catalítico es preferiblemente menor que 250 ppm en peso calculado frente a la cantidad total de hidroxicompuesto aromático presente en el lecho catalítico. La cantidad de agua en el lecho catalítico es más preferiblemente menor que 150 ppm en peso y lo más preferiblemente menor que 100 ppm en peso.

25 Otra medida de la eficacia del procedimiento puede ser una medida relativa y en este caso la cantidad de agua presente en el hidroxicompuesto aromático cuando pasa al lecho catalítico es menor que un 80% de la cantidad de agua en el hidroxicompuesto aromático antes de que entre en la columna de destilación reactiva. La cantidad de agua presente en el hidroxicompuesto aromático a medida que entra en el lecho catalítico es preferiblemente menor que un 60% y más preferiblemente menor que un 40% de la cantidad de agua en el hidroxicompuesto aromático antes de que entre en la columna de destilación reactiva.

30 El agua puede ser eliminada por la salida 18 junto con los productos de destilado de cabeza. El agua está presente típicamente en la corriente que comprende el alquilhidroxicompuesto. Esta corriente puede reciclarse a una unidad que produzca carbonato de dialquilo. El agua puede separarse del alquilhidroxicompuesto previamente a reciclar la corriente. Alternativamente, el agua puede dejarse en la corriente ya que no presenta un efecto negativo sobre la operación de la unidad de producción de carbonato de dialquilo.

35 En otra realización, la columna de destilación reactiva contiene un lecho catalítico adicional que está situado por encima del primer lecho catalítico. Este lecho catalítico contiene un catalizador que acelera la reacción entre el agua y el carbonato de dialquilo presente en la columna para producir dióxido de carbono y un alquilhidroxicompuesto que ya está presente en la columna y no es perjudicial para el catalizador de transesterificación.

40

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un carbonato de alquilarilo que comprende:
 - a) poner en contacto una corriente que comprende un hidroxicompuesto aromático y agua y una corriente que comprende un carbonato de dialquilo en una columna de destilación reactiva que contiene un lecho de catalizador de transesterificación heterogéneo, teniendo el lecho una parte de arriba y un fondo y
 - b) retirar una corriente de producto que comprende el carbonato de alquilarilo de la columna de destilación reactiva;

en donde el hidroxicompuesto aromático se alimenta a la columna en un primer punto de alimentación situado al menos una bandeja teórica por encima de la parte de arriba del lecho catalítico;

en donde el carbonato de dialquilo se alimenta a la columna de destilación reactiva en un punto por debajo de la parte de arriba del lecho catalítico;

en donde el hidroxicompuesto aromático tiene un contenido de agua menor que un 0,5% en peso cuando se pone en contacto primero con la parte de arriba del lecho catalítico de transesterificación heterogéneo;

en donde la columna de destilación reactiva opera a una presión en el intervalo de desde 0,1 MPa a 0,5 MPa (1 bara a 5 bara);

en donde la temperatura en el lecho catalítico heterogéneo está en el intervalo de desde 100 °C a 250 °C;

en donde la columna de destilación reactiva contiene componentes internos entre la parte de arriba del lecho catalítico y el primer punto de alimentación.
2. Un método según la reivindicación 1, donde la columna de destilación reactiva contiene un artículo seleccionado del grupo que consiste en bandejas y empaquetamiento entre la parte de arriba del lecho catalítico y el primer punto de alimentación.
3. Un método según la reivindicación 1 o 2, donde la columna de destilación reactiva contiene un segundo lecho catalítico entre la parte de arriba del lecho catalítico y el primer punto de alimentación.
4. Un método según la reivindicación 3, en donde el segundo catalizador acelera la reacción de agua con carbonato de dialquilo.
5. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende además alimentar un catalizador de transesterificación homogéneo a la columna de destilación reactiva.
6. Un método según la reivindicación 5, en donde el catalizador de transesterificación homogéneo se alimenta a la columna en un punto por debajo del primer punto de alimentación.
7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el hidroxicompuesto aromático es fenol.
8. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el carbonato de dialquilo se selecciona del grupo que consiste en carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo y mezclas de los mismos.
9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el carbonato de dialquilo se alimenta a la columna de destilación reactiva en un punto por debajo del fondo del lecho catalítico.
10. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde el catalizador heterogéneo comprende titanio.
11. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde el hidroxicompuesto aromático tiene un contenido de agua menor que 500 ppm en peso cuando se pone en contacto primero la parte de arriba del lecho catalítico de transesterificación heterogéneo.

Fig. 1

