

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 209**

51 Int. Cl.:

C07C 68/02 (2006.01)

C07C 69/96 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.05.2015 PCT/EP2015/059656**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2015 WO15169720**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.05.2015 E 15720702 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 3140278**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo**

30 Prioridad:

09.05.2014 EP 14167762

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

27.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KÖHLER, KARL-HEINZ;
LEIBERICH, RICARDA;
HALLENBERGER, KASPAR;
KRÄMER, KORBINIAN;
LIPSKI, FLORIAN;
KAHNIS, HENNING;
DENECKER, GABRIEL;
VANDEN EYNDE, JOHAN y
SOMHOM, WEERACHANAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 702 209 T3

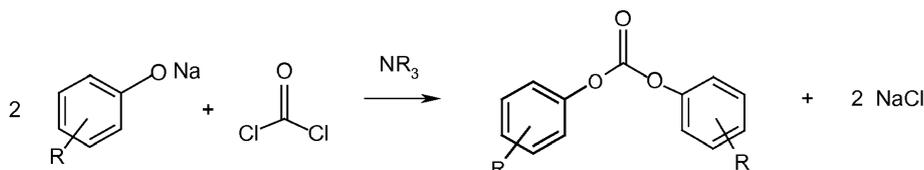
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 carbonato de diarilo

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo a partir de monofenoles y fosgeno o ésteres arílicos de ácido clorofórmico en presencia de al menos una piridina opcionalmente sustituida o su sal clorhidrato en calidad de catalizador, y a su recuperación y reciclaje al procedimiento. El procedimiento se realiza, al menos parcialmente, en fase líquida sin usar disolvente adicional, en cuyo caso el catalizador se separa por medio de una destilación y se recupera.

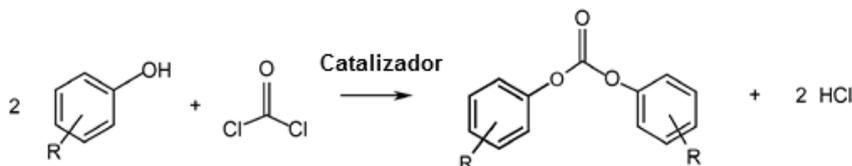
Se conocen procedimientos para la preparación de carbonatos de diarilo puros a partir de monofenoles y fosgeno. La preparación de carbonatos de diarilo (como, por ejemplo, carbonato de difenilo, "DPC") se efectúa habitualmente por medio de un procedimiento continuo, preparando fosgeno y mediante reacción subsiguiente de monofenoles y fosgeno en un disolvente inerte en presencia de una sustancia alcalina y un catalizador de nitrógeno en la interfaz.



La preparación de carbonatos de diarilo, por ejemplo, mediante el procedimiento en la superficie límite de las fases se describe teóricamente en la bibliografía; véase, por ejemplo, en Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964), páginas 50/51.

En tal caso, según el procedimiento en la superficie límite de las fases, los reactantes disueltos en disolventes y agua reaccionan entre sí. La desventaja de estos procedimientos consiste en la separación por destilación del carbonato de diarilo del disolvente y su tratamiento repetido, así como en la fase acuosa que contiene cloruro de sodio como producto residual, para la cual existen solamente posibilidades limitadas de uso y que requiere opcionalmente etapas de tratamiento muy complicadas.

Por lo tanto, se han desarrollado procedimientos para la llamada fosgenación directa a partir de mono-fenoles, en los cuales los reactantes, fosgeno y monofenol, reaccionan, no en un procedimiento en la superficie límite de las fases en presencia de lejía alcalina, sino en la materia fundida en presencia de catalizadores, preferiblemente sin usar disolventes adicionales, para obtener carbonatos de diarilo y cloruro de hidrógeno, en lugar de cloruro de sodio.



Así, por ejemplo, en la publicación US 2.362.865 (A) se describe un procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo mediante fosgenación directa de mono-fenoles a temperaturas de 170 °C a 250 °C usando fenolatos de Al o Ti, pero donde no se describe un reciclaje del catalizador y, menos aún, un procedimiento de separación.

Tanto en la publicación EP 2 371 806 A, como también en la publicación EP 2 371 807 A igualmente se describen procedimientos para la preparación de carbonatos de diarilo mediante fosgenación directa de mono-fenoles a temperaturas de 20 °C a 240 °C usando haluros de metal o fenolatos de metal. Igualmente, no se ha descrito un reciclaje del catalizador al procedimiento.

En la publicación EP 1 234 845 A igualmente se describe la reacción de mono-fenoles en la masa fundida a temperaturas de 120 °C a 190 °C con un fosgeno particularmente puro. Como catalizadores se usan compuestos que contienen nitrógeno como, por ejemplo, piridina en cantidades de 0,1 a 10 % molar con respecto al monofenol empleado. Esta publicación tampoco da indicaciones sobre el reciclaje del catalizador al procedimiento. La piridina forma con cloruro de hidrógeno una sal de poca volatilidad (punto de ebullición: 222-224 °C), la cual no puede destilarse fácilmente. Por lo tanto, según la enseñanza de la publicación EP 1 234 845 A, la mezcla de reacción primero se neutraliza con sosa cáustica de modo que pueda eliminarse mediante destilación una mezcla de agua, piridina libre fenol excesivo.

En la publicación WO 2011007001 se describe la desublimación de clorhidrato de piridina proveniente de una mezcla de reacción. Para este propósito, el producto de adición diclorosilano-piridina se calienta al vacío completo de una bomba de aceite a 200 °C, en cuyo caso se evapora el clorhidrato de piridina y se precipita como sustancia sólida.

Además, existe una cantidad de otros derechos de propiedad como, por ejemplo, las publicaciones WO 2008/114750 A1, JP 2008-231073 A, JP 2009-114195 A, JP 09-278714 A, JP 09-100256 A, JP 10-245366 A, JP 11-012230 A en las cuales se describe la conversión de monofenoles en la materia fundida con fosgeno para obtener carbonatos de diarilo en presencia de catalizadores que contienen nitrógeno, solubles de madera homogénea.

5 En las publicaciones JP 10-077250 A, JP 09-24278 A y EP 1 234 845 A se encuentran indicaciones sobre un posible reciclaje del catalizador, aunque sin ocuparse de una separación concreta del catalizador del producto, así como de un procedimiento de tratamiento del catalizador con vistas a un reciclaje. Además, se indica un suministro de soluciones acuosas, principalmente agua y/o sosa cáustica, en el curso de la neutralización y lavado de la mezcla de reacción.

10 La publicación US 5 239 106 enseña la separación de carbonato de difenilo de soluciones de reacción que contienen el catalizador mediante la cristalización del producto de adición 1:1 con fenol. Sin embargo, aquí no se describe una separación y un reciclaje del catalizador.

En ninguna de estas publicaciones existen indicaciones satisfactorias sobre métodos para retornar el catalizador como, por ejemplo, piridina al procedimiento. Después de una etapa de neutralización con solución alcalina acuosa, la separación del catalizador se efectúa principalmente por medio de la fase acuosa.

15

En el estado de la técnica principalmente no existen ejemplos concretos de un procedimiento para la separación del catalizador de la corriente que contiene producto, en el cual se efectúe una neutralización del clorhidrato con aditivos que contienen agua, no como en los documentos citados que tienen las desventajas antes descritas.

En ninguna de estas publicaciones se representa un procedimiento completamente libre de agua y de agua residual para la preparación de carbonatos de diarilo.

20

Los procedimientos conocidos por el estado de la técnica no son suficientes, por lo tanto, para hacer frente a los altos requisitos económicos y ecológicos con respecto al reciclaje del catalizador y, además, para asegurar altas purzas de los productos que por su parte son materias primas para otros procedimientos químicos.

Sin embargo, para un procedimiento industrial tienen que tomarse en cuenta aspectos económicos. El reciclaje del catalizador pertenece en este caso a los aspectos importantes que tienen que valorarse en este sitio, ya que una alta purga, o acaso completa, del catalizador significa un daño económico y conduce a una contaminación ambiental. Las aguas residuales resultantes tienen que purificarse con un esfuerzo muy grande, lo cual significa un gran desafío para las plantas de tratamiento de aguas residuales. En los procedimientos según el estado de la técnica se necesita un gran esfuerzo industrial para hacer posible el reciclaje de un catalizador, o se prevé una purga del catalizador parcial o completa. En ambos casos, se genera una corriente adicional de agua residual.

25

30

En un procedimiento de fosgenación directa, proporcionar un reciclaje eficiente del catalizador es de la mayor importancia. Además, el empleo de soluciones acuosas debe impedirse tanto como sea posible, no sólo durante la reacción, sino también durante el tratamiento, debido a que las aguas residuales que contienen sustancias orgánicas tienen que, primero, purificarse de manera complicada y luego eliminarse.

35 Por lo tanto, el objetivo técnico fue desarrollar un procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo según el procedimiento de fosgenación directa en la masa fundida de un monofenol, prescindiendo de materias primas adicionales como sosa cáustica y agua, el cual se operara de manera económica reduciendo las descargas (purgas) de corrientes y que proporcionara buena calidad duradera de los productos finales.

40 Sorprendentemente se ha encontrado que al emplear una piridina opcionalmente sustituida o una de sus sales como catalizador, la sal clorhidrato resultante, el cloruro de hidrógeno y el carbonato de difenilo pueden separarse uno de otro mediante destilación y en tal caso puede lograrse un carbonato de diarilo de pureza más alta. Durante la operación de destilación, de manera sorprendente, no se presenta una desublimación de la sal clorhidrato de piridina ya que la sal permanece disuelta en la fase separada que contiene sustancias con menor punto de ebullición y forma una mezcla líquida con fenol incluso a temperatura ambiente.

45 Aquí se prescinde de una adición de agua. Preferiblemente se prescinde de una neutralización de las soluciones de reacción o del licor madre. Esto conduce a una realización del procedimiento particularmente económica y ecológica.

Por lo tanto, es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo, preferentemente carbonato de difenilo, mediante reacción de al menos un monofenol con fosgeno y/o al menos un éster arílico de ácido clorofórmico (cloroformiato de arilo) en presencia de al menos una piridina opcionalmente sustituida en forma libre y/o en forma de su sal clorhidrato, en calidad de catalizador, donde

50

a) la reacción se realiza en un reactor bajo presiones de 1-50 bares (absolutos),

b) la mezcla de reacción se transfiere del reactor a un aparato de destilación de una o de varias etapas,

c) en la parte superior de al menos una columna de destilación se separa un destilado que contiene catalizador,

d) el destilado que contiene catalizador se recicla al menos parcialmente al reactor de la etapa a),

e) se separa el carbonato de diarilo por medio de una corriente lateral de columna y se sigue purificando todavía opcionalmente, y

en cuyo caso, en ninguna de las etapas a) a e) se emplea una solución acuosa.

5 La reacción en la etapa a) se realiza preferiblemente a temperaturas por encima de 80 °C con el fin de evitar precipitaciones de los carbonatos de diarilo formados en forma sólida. La reacción de los reactantes puede realizarse tanto a presión normal o a presión ligeramente reducida, como también a presiones elevadas hasta de 50 bares (absolutos). En este caso, independientemente de las condiciones del procedimiento, el fosgeno puede estar presente en fase condensada o estar disuelto en la fase líquida. Debido a su alta pureza, los carbonatos de diarilo preparados según este procedimiento son adecuados para preparar policarbonatos de alta pureza a partir de carbonatos de diarilo y bisfenoles según el procedimiento de transesterificación en masa fundida.

10 El cloruro de hidrógeno obtenido en la reacción puede someterse a una o varias etapas de purificación de modo que sea adecuado para muchos otros usos posibles, principalmente para oxidación electroquímica o térmica para formar cloro. Este cloro obtenido de esta manera puede usarse con monóxido de carbono para la preparación de fosgeno; el fosgeno obtenido puede emplearse en el procedimiento según la invención.

15 El producto final que es líquido en condiciones de reacción se separa de los subproductos y del catalizador o de su producto de adición de HCl en varias etapas de separación, que comprende las etapas b), c) y e). Luego, de preferencia tiene un contenido de más de 95 %, preferiblemente de más de 99,0 %, de modo particularmente preferido de más de 99,5 % de carbonato de diarilo y opcionalmente fenol. El producto final contiene preferiblemente en su mayoría carbonato de diarilo. El catalizador usado en la reacción es tratado en este caso de manera que pueda reciclarse a la reacción al menos parcialmente (etapa d)).

El procedimiento según la invención se compone de tres secciones:

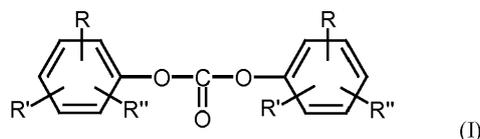
I. Reacción que comprende la etapa procedimental a),

II. Tratamiento de cloruro de hidrógeno (opcional),

25 III. Purificación del producto y separación del catalizador mediante destilación que comprende las etapas procedimentales b), c) y e), donde el catalizador recuperado se recicla al menos parcialmente a la sección I. (etapa d)).

30 En la sección procedimental I), es decir la reacción, los reactantes se mezclan entre si en una etapa procedimental precedente de una manera que se presente una solución en gran medida homogénea de fosgeno en monofenol fundido; esto puede efectuarse opcionalmente mediante el uso de presiones elevadas a las temperaturas de fusión pre definidas.

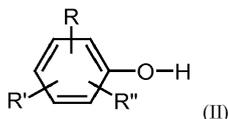
Carbonatos de diarilo preparados en el contexto de la invención son preferiblemente aquellos de la fórmula general (I)



35 en la cual R, R' y R'' pueden ser, independientemente uno de otro, halógeno o un residuo de alquilo, ramificado o no ramificado, de C₁ a C₉ o un residuo de alcóxicarbonilo, ramificado o no ramificado, de C₁ a C₉. R, R' y R'' son preferiblemente iguales a ambos lados de la fórmula (I).

Particularmente se prefiere carbonato de difenilo.

Monofenoles adecuados en el contexto de la invención son preferiblemente aquellos de la fórmula general (II)



40 en la cual R, R' y R'' pueden tener, independientemente uno de otro, el significado mencionado para la fórmula general (I).

"Alquilo de C₁-C₄" en el contexto de la invención representa, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo; "alquilo de C₁-C₆" representa además, por ejemplo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-

5 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 de C₁-C₉" representa además, por ejemplo, n-heptilo y n-octilo o n-nonilo. Lo mismo se aplica para el residuo correspondiente de alquilo en los residuos de alquilcarbonilo.

Monofenoles adecuados son, por ejemplo: fenol, alquilfenoles como cresoles, p-ter.-butilfenol, p-cumilfenol, p-n-octilfenol, p-iso-octilfenol, p-n-nonilfenol y p-iso-nonilfenol, halofenoles como p-clorofenol, 2,4-diclorofenol, p-bromofenol, 2,4,6-tribromofenol, anisol y salicilato de metilo o de fenilo.

10 Particularmente se prefiere fenol.

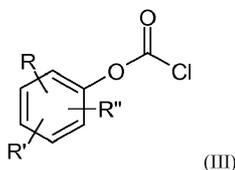
Los monofenoles empleados deben tener una pureza de al menos 99,90 % en peso.

Los reactantes contienen preferiblemente menos de 300 ppm en volumen de agua, ya que la presencia de agua favorece la corrosión de los materiales.

15 El monofenol empleado aquí puede contener no solamente el fenol introducido desde afuera al procedimiento total, es decir el fenol fresco de los tanques de almacenamiento, sino también monofenol reciclado de las corrientes de condensado de las etapas procedimentales II) y III) o de las corrientes del líquido de lavado de la etapa procedimental II). El monofenol reciclado de esta manera puede contener subproductos del procedimiento, por ejemplo, cantidades residuales de carbonato de diarilo, cloruro de hidrógeno o ésteres de arilo de ácido cloro carbónico, los cuales no son dañinos para la reacción. En la mezcla empleada de los reactantes, el monofenol se
20 presenta preferentemente en una cantidad mayor a la que se requiere por estequiometría con respecto al fosgeno. La proporción molar de monofenol a fosgeno puede variar de 1,5:1 a 4:1; se prefiere una proporción molar de 2:1 a 3:1; particularmente se prefiere una proporción molar de 2,5:1 a 3:1.

El término "cloroformiato de arilo" se usa en lo sucesivo para referirse a compuestos que se forman como productos intermedios en la preparación de carbonatos de diarilo a partir de monofenoles y fosgeno.

25 Cloroformiatos de arilo adecuados en el contexto de la invención son preferiblemente de la fórmula general (III)



en la cual R, R' y R'' pueden tener, independientemente uno de otro, el significado nombrado para la fórmula general (I). Si un formiato de arilo de la fórmula general (III) se hace reaccionar con un monofenol de la fórmula general (II), R, R' y R'' tienen de preferencia respectivamente el mismo significado que en las fórmulas (I) y (II).

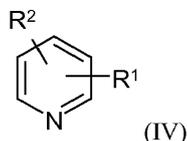
30 Particularmente se prefiere formiato de fenilo.

El fosgeno empleado debe presentar una pureza de al menos 99,80 % en peso, de preferencia de 99,96 % en peso para evitar subproductos no deseados en los productos finales del procedimiento de preparación; el contenido de tetracloruro de carbono debe ser de menos de 50 ppm en volumen, de preferencia de menos de 15 ppm en volumen.

35 De acuerdo con la invención se emplea una piridina sustituida o no sustituida en calidad de catalizador. Esta puede presentarse en forma de base libre o total o parcialmente en forma de su clorhidrato. "En forma de la base libre" o "en forma libre", en el contexto de la invención, significa que el nitrógeno del anillo de piridina no está presente en forma protonada.

40 De preferencia se presentan a lo sumo 10 % molar, de modo particularmente preferido a lo sumo 1 % molar, de la piridina opcionalmente sustituido en forma libre. La parte restante se encuentra en forma del clorhidrato.

Las piridinas que sirven como catalizador según la invención son preferentemente aquellas de la fórmula general (IV)



en la cual R^1 y R^2 pueden ser, independientemente uno de otro, H, alquilo, ramificado o no ramificado de C_1 a C_9 , cicloalquilo de C_5 o C_6 , OH, OR^3 , NHR^3 o NR^3R^4 , donde R^3 y R^4 representan, independientemente uno de otro, alquilo de C_1 a C_4 . R^1 y R^2 representan H de modo particularmente preferido.

5 Piridinas adecuadas son, por ejemplo, piridina, 2-picolina, 3-picolina, 4-picolina, 2-etilpiridina, 3-etilpiridina, 4-etilpiridina, 2-isopropilpiridina, 3-isopropilpiridina, 4-isopropilpiridina, 2-butilpiridina, 4-ter-butilpiridina, 2,3-lutidina, 2,4-lutidina, 2,5-lutidina, 2,6-lutidina, 3,4-lutidina, 3,5-lutidina, 3,4-dietilpiridina, 3,5-dietilpiridina, 3-etil-4-metilpiridina, 2-(3-pentil)piridina, 4-(3-pentil)piridina, 2-dimetilaminopiridina, 4-dimetilaminopiridina, 2-metoxipiridina, 2,6-dimetoxipiridina, 4-ciclohexilpiridina, 4-(5-nonil)piridina, 4-fenilpropilpiridin y 2-hidroxipiridin.

Particularmente se prefiere piridina.

10 En una forma de realización particularmente preferida el catalizador que es clorhidrato de piridina.

Los catalizadores que pueden usarse según la invención pueden emplearse en cantidades de 0,001 % molar a 10 % molar, de preferencia en cantidades de 0,01 % molar a 5 % molar, con respecto al monofenol presente.

15 Los catalizadores se emplean como solución en la fusión de monofenol. Tales soluciones contienen según la invención cantidades de catalizador al menos parcialmente, que se reciclan de la sección procedimental III) con o sin un procesamiento del catalizador por separado a la reacción en la sección procedimental I). Por lo tanto, para reciclar el catalizador a la sección procedimental I) no se requiere obligatoriamente un tratamiento del catalizador, pero de todos modos es posible.

20 La adición de los catalizadores se efectúa, como muy temprano, después de efectuada la mezcla completa de los reactantes, de preferencia en el reactor, para impedir una reacción prematura de los reactantes durante la mezcla y, por lo tanto, una generación prematura de cloruro de hidrógeno en una sección procedimental no adecuada.

25 Un reciclaje de cantidades de catalizador de la sección procedimental III) puede realizarse tan frecuentemente como se desee; en procedimientos continuos, una cantidad parcial del catalizador puede reciclarse preferiblemente de modo continuo, mientras que una cantidad parcial se descarga opcionalmente del circuito del procedimiento para prevenir la contaminación del catalizador o, dado el caso, para tomar en cuenta la desactivación del catalizador. Cuando se necesite puede adicionarse catalizador fresco a la cantidad reciclada de catalizador. En una forma preferida de realización se recicla al menos 25 % en peso de catalizador, de modo particularmente preferible al menos 50 % en peso, de modo muy particularmente preferible al menos 75 % en peso y principalmente de modo muy particularmente preferido al menos 85 % en peso. En una forma preferida de realización, no obstante, se recicla máximo 99 % en peso del catalizador, preferiblemente máximo 95 % en peso.

30 Los reactantes, monofenol y fosgeno, se mezclan entre sí en las proporciones molares indicadas antes o en las proporciones molares preferidas antes mencionadas, en cuyo caso el monofenol se presenta siempre en forma de masa fundida y el fosgeno es gaseoso o líquido según la presión predominante. A presión normal y a temperaturas por encima de 60 °C, en gran parte se presenta una mezcla bifásica de gas-líquido, ya que la solubilidad de fosgeno en monofenoles, igual que en carbonatos de dialquilo, también disminuye al aumentar se la temperatura.

35 Por lo tanto, las mezclas de monofenoles fundidos y fosgeno tienen que mezclarse muy intensamente y redispersarse en la fase de reacción para garantizar una reacción suficiente de los reactantes por medio de una restauración suficiente de las interfaces. Como una alternativa, la reacción de fosgeno con fenol puede incrementarse significativamente en una fase homogénea condensada (debido a la concentración incrementada de fosgeno en el fenol comparada con la mezcla bifásica de fosgeno gaseoso y fenol líquido). El incremento de la temperatura también tiene un efecto acelerante en la velocidad de la reacción, de modo que temperaturas elevadas en el intervalo de 100 °C a 250 °C, preferentemente de 110 °C a 220 °C, pueden ser ventajosas. Sin embargo, puesto que tales temperaturas, como las mencionadas antes, contrarrestan la solubilidad de fosgeno fenol, es particularmente ventajoso realizar la reacción a temperatura y presión elevadas. Por esta razón, los reactantes se mezclan entre sí y reaccionan a temperatura elevada y a presión atmosférica, de preferencia a presión elevada hasta 50 bares (absolutos), de modo particularmente preferido a presión elevada a 30 bares (absolutos) y de modo muy particularmente preferido a presiones de 4 a 25 bares (absolutos). La temperatura en la zona de mezcla debe ser al menos la temperatura de fusión del monofenol, pero ventajosamente una temperatura de reacción debe encontrarse en el intervalo de 100 °C a 250 °C.

50 Después de concluida en gran medida la mezcla de los reactantes, se agrega uno de los catalizadores antes mencionados a la mezcla, preferiblemente en la cantidad preferida en forma de solución en el monofenol. Puesto que la reacción catalizada de monofenol con fosgeno para formar el éster de arilo de ácido clorocarbónico como producto intermedio transcurre rápidamente con la eliminación de cloruro de hidrógeno gaseoso a las temperaturas y presiones antes mencionadas, la reacción puede llevarse a cabo preferiblemente en varias etapas. La reacción puede llevarse a cabo en condiciones adiabáticas puesto que tiene solamente un efecto térmico ligero. En una primera etapa, el llamado reactor principal, principalmente a presión elevada y preferiblemente a temperaturas de 120 °C a 230 °C, de modo particularmente preferido a temperaturas de 130 °C a 210 °C y para la preparación de carbonato de difenilo de modo muy particularmente preferido a una temperatura de 170 °C a 200 °C y un tiempo de residencia del líquido en el reactor de 15 a 120 minutos, de preferencia de 45 a 90 minutos se generan, de manera

predominante, ésteres de arilo de ácido clorocarboxílico junto con carbonato de diarilo que ya ha seguido reaccionando. En una segunda etapa, en un llamado post-reactor, el éster de arilo de ácido clorocarboxílico reacciona a temperaturas un poco más altas, preferentemente de 170 °C a 250 °C, de modo particularmente preferido de 190 °C a 230 °C y de modo muy particularmente preferido de 200 °C a 210 °C con tiempos de residencia en el reactor de 15 a 120 minutos, preferentemente de 45 a 90 minutos con monofenol todavía presente para formar carbonato de diarilo. Aquí, la presión en la segunda etapa en el post-reactor también puede reducirse a 2 hasta 20 bares. Una disminución de la presión este tipo puede llevarse a cabo ventajosamente en una etapa llamada flash (instantánea), en las cuales cloruro de hidrógeno gaseoso formado en el reactor principal puede separarse de modo particular fácilmente de la masa fundida de reacción como resultado de la presión decreciente.

Una etapa flash para separar la cantidad residual de cloruro de hidrógeno también puede encontrarse, opcionalmente, después de la segunda etapa de reacción en el post-reactor. Opcionalmente, también puede integrarse a la primera columna de destilación de la subsiguiente sección procedimental III), purificación del producto y separación del catalizador mediante destilación y aquí acelerar la separación de la fase de gas y del líquido.

Como reactores para la conversión de los reactantes en las condiciones de reacción picadas son bien adecuados preferentemente dos reactores contienen, pero también es posible el uso de tanques con agitación en calidad de reactores por lotes. Reactores continuos particularmente bien adecuados son, por ejemplo, cascadas de tanques con agitación, columnas de bandejas, columnas empaquetadas o columnas con instalaciones internas fijas para la mezcla del medio de reacción o columnas de destilación de reacción.

Tales columnas también pueden combinarse unas con otras, por ejemplo, una columna de burbujas con una columna de rectificación agregada, en cuyo caso, como una desviación del mezclado antes descritos de los reactantes, los reactantes pueden introducirse por separado en diferentes sitios sobre la combinación de columnas. De esta manera, por ejemplo, en el caso de la combinación de columnas antes mencionada, el fosgeno puede introducirse a la columna de burbuja inferior y el monofenol junto con el catalizador puede introducirse a la columna de rectificación superior que tiene aproximadamente 10 platos teóricos. El carbonato de diarilo formado se retira de la columna de burbuja.

Una dosificación correspondientemente separada de los reactantes también puede efectuarse en una columna de destilación-reacción introduciendo fosgeno en el centro de la columna e introduciendo el monofenol conjuntamente con el catalizador en la parte superior de la columna. La mezcla de reacción se retira del fondo de la columna. Tales columnas pueden tener al menos 5, preferiblemente alrededor de 20 platos.

En otra forma opcional de realización de los reactores, los reactantes pueden reaccionar completamente en un reactor principal a presiones de 1 a 25 bar (absolutos) con un tiempo de residencia suficientemente alto, opcionalmente más largo, pero a temperaturas más bajas en la parte inferior del reactor preferiblemente de 120 °C a 190 °C, de modo particularmente preferido de 160 °C a 180 °C. En la parte superior del reactor se requiere un calentamiento adicional para lograr temperaturas un poco más altas hasta de 250 °C, preferiblemente hasta de 230 °C. La desgasificación sustancial de la mezcla de reacción y el retiro de las sustancias con bajo punto de ebullición puede llevarse a cabo a continuación por medio de evaporación instantánea o de otra técnica de desgasificación.

Particularmente se prefieren columnas de burbuja a través de las cuales la mezcla de reactantes, como se ha descrito antes, se hace pasar de abajo hacia arriba. Aquí, el cloruro de hidrógeno gaseoso se retira en la parte superior de la columna de burbuja y la mezcla de reacción se retira en el extremo superior del eje de la columna. Éste se suministra a la siguiente columna de burbuja que funciona como post-reactor a través del fondo de la columna. La mezcla de reacción, que ha reaccionado completamente, se retira de la última columna de burbuja en el extremo de un reactor de residencia y se suministra a la siguiente sección procedimental III), purificación de producto y retiro del catalizador mediante destilación. El cloruro de hidrógeno gaseoso retirado respectivamente en la parte superior de las columnas de burbuja se purifica en la siguiente sección procedimental II), es decir en el tratamiento de cloruro de hidrógeno. Una remoción adicional de cloruro de hidrógeno también es posible entre las etapas individuales mediante la despresurización en un tanque instantáneo y un incremento subsiguiente de la presión.

Los materiales de los aparatos tienen que cumplir los exigentes requisitos con respecto a la resistencia frente al cloruro de hidrógeno y fosgeno altas temperaturas y se seleccionan preferiblemente del grupo de materiales: acero negro, acero inoxidable, aleaciones de acero, aleaciones a base de níquel (por ejemplo, Hastelloy C), cerámica, grafito, materiales recubiertos con esmalte, materiales revestidos con PTFE.

El objetivo de la sección procedimental II) opcional, el tratamiento de cloruro de hidrógeno, es la separación y la purificación del subproducto cloruro de hidrógeno. Para este propósito se recoge la fase gaseosa formada en la reacción A) y el cloruro de hidrógeno gaseoso se separa de los otros componentes que pueden reciclarse opcionalmente para otra reacción para formar carbonato de diarilo. El subproducto cloruro de hidrógeno puede destilarse para incrementar la pureza. Además, puede agregarse a la mezcla la sub-corriente gaseosa de la sección procedimental III).

En esta sección procedimental II), las corrientes que contienen HCl de la sección procedimental I) se combinan y se purifican conjuntamente. El cloruro de hidrógeno preferiblemente no se neutraliza. El producto principal entre los componentes con alto punto de ebullición es, con una fracción de 94 % en peso o más, el cloruro de hidrógeno

gaseoso; los subproductos son el monofenol que ha sido usado en exceso, en una fracción de más de 3 % en peso y trazas de éster de arilo de ácido clorocarbónico, carbonato de diarilo y fosgeno y, como subproducto proveniente del fosgeno, trazas de monóxido de carbono y tetracloruro de carbono. Los subproductos pueden separarse en gran medida, por medio de diversas etapas, del producto principal cloruro de hidrógeno, de modo que se obtiene un cloruro de hidrógeno gaseoso que tiene una pureza además de 99,0 % en volumen, de preferencia de más de 99,8 % en volumen y un contenido residual de fosgeno y/o ésteres de ácido clorocarbónico de menos de 1000 ppm en volumen, preferentemente de menos de 500 ppm en volumen. Asimismo, el contenido de compuestos orgánicos en el cloruro de hidrógeno debe ser de menos de 1000 ppm en volumen, preferentemente de menos de 50 ppm en volumen, principalmente el contenido de hidrocarburos que contienen cloro debe ser de menos de 50 ppm en volumen.

Este objetivo se logra mediante una o varias etapas que se describen más adelante. Este objetivo se logra preferiblemente mediante un procedimiento de múltiples etapas. El cloruro de hidrógeno preferiblemente se separa mediante destilación.

En una primera etapa de condensación, los subproductos que tienen un punto de ebullición más alto que el del cloruro de hidrógeno se condensan parcialmente a una temperatura adecuada. Aquí, los componentes con un punto de ebullición más alto que se presentan en una concentración más alta, por ejemplo, monofenoles y carbonatos de diarilo se retiran en gran medida del cloruro de hidrógeno gaseoso y se reciclan a la reacción. Esta separación se logra particularmente bien si además de la temperatura más baja opcionalmente también se aplican presiones elevadas. Las temperaturas preferidas en la primera etapa de condensación son de al menos 80 °C, y para la preparación de carbonato de difenilo de modo particularmente preferido 90 °C. La presión se establece preferentemente en un intervalo de 8 a 25 bares (absolutos); una presión particularmente más preferida para la preparación de carbonato de difenilo es de 12 bares (absolutos). La condensación de los subproductos de la corriente de cloruro de hidrógeno gaseoso también puede efectuarse opcionalmente en varias etapas, a diferentes temperaturas y/o presiones.

En caso de que técnicamente no sea realizable, o sea muy difícilmente realizable, una temperatura suficientemente baja o una presión suficientemente alta, esta primera etapa de condensación también puede evitarse para lavar los subproductos de la corriente de cloruro de hidrógeno en una etapa subsiguiente llamada lavado de HCl en un aparato adecuado con carbonato de diarilo fundido. Si esta etapa de lavado de HCl es la primera etapa de purificación del cloruro de hidrógeno evitando la primera etapa de condensación, entonces esta etapa de lavado de HCl también puede configurarse en varias etapas y operarse de diferentes niveles de temperatura descendente para incrementar la eficiencia de lavado. Aquí, principalmente los monofenoles se disuelven muy bien en el carbonato de diarilo. También pueden hacerse reaccionar las trazas de ésteres de ácido clorocarbónico y fosgeno en esta etapa procedimental para formar carbonato de arilo, si el carbonato de dietilo empleado para lavar, por ejemplo, se retira en un sitio adecuado en la siguiente sección procedimental C), es decir el tratamiento del carbonato de diarilo. Teóricamente, cada corriente de carbonato de diarilo de esta sección procedimental hasta el carbonato de diarilo destilado es adecuada para la etapa de lavado de HCl; puede ser ventajoso para la reacción de los compuestos orgánicos de cloro antes mencionados tomar una corriente de catalizador y de carbonato de diarilo que contiene fenol para la etapa de lavado de HCl de la sección procedimental III) para poder hacer reaccionar en breve tiempo los compuestos orgánicos de cloro que todavía estén presentes en el cloruro de hidrógeno gaseoso.

Un tal carbonato de diarilo adecuado es el carbonato de diarilo crudo que deja la sección procedimental I) (reacción) que se conducen para tratamiento adicional en la primera etapa de la sección procedimental III) (tratamiento de carbonato de diarilo. En este carbonato de diarilo se encuentran presentes cantidades suficientes de catalizador y de monofenol. Como una alternativa, un carbonato de diarilo destilado puede usarse de cualquier manera para la etapa de lavado de HCl, puesto que la solubilidad física de los subproductos que van a lavarse en el DPC es suficientemente alta. Sin embargo, preferiblemente se usa un carbonato de diarilo destilado puro para la etapa de lavado de HCl. Para la conversión de los compuestos orgánicos de cloro en la etapa de lavado de HCl, en lugar del carbonato de diarilo como medio de lavado igualmente también puede usarse el monofenol, ya que la solubilidad física de los subproductos que van a lavarse también es suficientemente alta en monofenol. Este monofenol puede ser, por ejemplo, una corriente parcial la corriente de reactante monofenol. Si se desea una reacción de ésteres de cloro o de fosgeno para formar carbonato de diarilo, el monofenol usado para el lavado puede contener catalizador de cualquier manera. El lavado de HCl con carbonato de diarilo o con monofenol se realiza preferentemente a temperaturas por encima del punto de fusión del carbonato de diarilo; en la preparación de carbonatos de difenilo particularmente se prefiere una temperatura de fusión de 80-95 °C. El lavado de HCl puede realizarse a presión normal o a presión elevada de 8 a 25 bares (absolutos); al preparar carbonato de difenilo particularmente se prefieren 12 bares (absolutos).

En un lavado de este tipo puede obtenerse un cloruro de hidrógeno gaseoso que tiene una pureza además de 99,8 % en peso. La fracción de fosgeno se encuentra preferiblemente por debajo de 500 ppm en volumen, y la fracción de éster de ácido clorofórmico se encuentra por debajo del límite de detección y el contenido de fenol se reduce a menos de 10 ppm en volumen.

Esta etapa de lavado de HCl no se requiere obligatoriamente y puede evitarse en el caso de una combinación cualquiera de otras etapas procedimentales entre sí.

Para lograr purezas superiores del cloruro de hidrógeno gaseoso es particularmente bien adecuada una destilación de cloruro de hidrógeno. Para poder realizar una destilación tal de manera energéticamente eficiente, es práctica, pero no se requiere obligatoriamente, el enfriamiento precedente del cloruro de hidrógeno que va purificarse a temperaturas más bajas en una segunda etapa de condensación antepuesta. Si esta etapa se omite, entonces se necesita una cantidad correspondientemente más grande de energía a temperaturas bajas en la subsiguiente destilación de cloruro de hidrógeno. En esta segunda etapa de condensación que opcionalmente también puede operar a diferentes niveles de temperatura y/o presión, en el cloruro de hidrógeno gaseoso pueden precipitarse trazas de subproductos con más alto punto de ebullición que todavía están contenidos, principalmente al aplicar presiones más altas en el intervalo de 8 a 25 bares (absolutos); en el caso de carbonato de difenilo preferiblemente 12 bares (absolutos). Las temperaturas pueden variar como una función de las circunstancias técnicas en un intervalo muy amplio desde más 25 °C hasta menos 50 °C. Esta segunda etapa de condensación es principalmente muy recomendable cuando el lavado en la etapa de lavado de HCl ha sido realizado con monofenol, puesto que de esta manera la concentración de monofenol presente en la corriente de HCl gaseoso puede disminuir ostensiblemente y, por lo tanto, se alivia la destilación de HCl. Si esta segunda etapa de condensación se omite, la demanda de energía en la destilación de HCl es mucho más alta de manera correspondiente. Igualmente, los condensados pueden introducirse a la reacción, tal como en la primera etapa de condensación.

Como cuarta y última etapa del tratamiento de cloruro de hidrógeno en la sección procedimental II), en una forma de realización particularmente preferida la destilación de cloruro de hidrógeno es particularmente bien adecuada para la preparación de un cloruro de hidrógeno de alta pureza. Esta debe realizarse preferentemente a presión elevada, ya que de otra manera el gasto energético para ajustar temperaturas suficientemente bajas, que se requerirían de manera alternativa, sería desproporcionadamente alto. Si las etapas de purificación precedentes han debido a realizarse a presión normal, entonces la compresión de la corriente de cloruro de hidrógeno es muy recomendable a presiones más altas de 8 a 25 bares (absolutos) a más tardar en esta etapa de purificación; para la preparación de carbonato de difenilo particularmente se prefieren 12 bares (absolutos). En estas condiciones, puede obtenerse cloruro de hidrógeno gaseoso con una pureza de 99,95 % en peso.

Todas las cuatro etapas antes mencionadas de la purificación de cloruro de hidrógeno en la sección procedimental II) son, en el orden descrito, particularmente bien adecuadas según la invención para la preparación de un cloruro de hidrógeno gaseoso de alta pureza. El cumplimiento de determinados órdenes o la realización de todas las etapas de procedimiento no se requiere obligatoriamente, sino que depende del grado de impureza del cloruro de hidrógeno separado de la reacción y de la pureza deseada del cloruro de hidrógeno gaseoso como producto final. Por lo tanto, puede ser muy posible lograr el resultado deseado usando etapas de purificación individuales o una etapa de purificación única, tal como se ilustra más adelante para el ejemplo de la destilación de HCl.

Si las corrientes de sustancias de entrada de la sección procedimental I) (reacción) se introducen directamente, sin purificación previa, a la destilación de cloruro de hidrógeno, igualmente es obtenible un cloruro de hidrógeno gaseoso que tiene una pureza de 99,95 % en peso en las mismas condiciones de temperatura y de presión.

Una combinación de las etapas de purificación puede llevarse a cabo muy posiblemente en un orden particular, aunque en un orden independiente de la lista antes mencionada, para lograr grados de pureza determinados.

Como aparatos para llevar a cabo la primera y la segunda etapa de condensación son adecuadas las trampas de frío que tienen un área de superficie de transferencia térmica que es suficientemente alta para las condiciones del procedimiento y un dispositivo para introducir los condensados en la reacción. Tales trampas de frío también pueden configurarse con varias etapas y opcionalmente pueden mantenerse a diferentes temperaturas. Los aparatos adecuados para la etapa de lavado de HCl son principalmente aparatos operados continuamente como, por ejemplo, columnas de burbujas, columnas de platos de campana, columnas con cuerpos de relleno, columnas empacetas, columnas con instalaciones fijas en las cuales el líquido de lavado se conduce desde arriba en contracorriente al cloruro de hidrógeno gaseoso ascendente. Los aparatos con agitación que son operados continuamente, por ejemplo, mezcladores-decantadores o también aparatos con agitación que se operan de modo discontinuo son adecuados en teoría.

La destilación de cloruro de hidrógeno puede llevarse a cabo en columnas convencionales de destilación o rectificación que tienen instalaciones de columna adecuadas.

Los materiales para los aparatos antes mencionados tienen que corresponder a requisitos exigentes con respecto a la resistencia frente al cloruro de hidrógeno y preferiblemente se seleccionan del grupo de acero negro, acero inoxidable, aleaciones de acero, aleaciones a base de níquel (por ejemplo, Hastelloy C), cerámica, grafito, materiales recubiertos con esmalte, materiales revestidos con PTFE.

En la sección procedimental III), es decir la purificación de producto y retiro del catalizador, los componentes con más alto punto de ebullición que se forman en la reacción I) se recogen, se separan y el catalizador se recicla a la reacción en forma de la base libre o en forma de clorhidrato. Por lo tanto, el producto principal se purifica tanto que se obtiene un carbonato de diarilo con una pureza además de 99,0 % en peso, de preferencia de más de 99,8 % en peso, de modo particularmente preferido de más de 99,95 % en peso.

Sorprendentemente se ha encontrado que el aislamiento y el reciclaje del catalizador de la mezcla de reacción es posible por medio de destilación sin que se presente una desublimación del catalizador.

En la figura 1 se da una visión general gráfica de esta sección procedimental.

5 En una primera etapa de separación de la mezcla líquida de reacción el cloruro de hidrógeno disuelto se separa en gran medida en una etapa de desgasificación. Esto puede efectuarse por medio de un recipiente flash (A en la figura 1), una columna de destilación, una combinación de estos aparatos o una técnica de desgasificación convencional adicional (por ejemplo, destilación por arrastre).

10 Se prefiere el empleo de una etapa flash (A) en la cual, disminuyendo la presión, se efectúa una desgasificación del cloruro de hidrógeno disuelto. Aquí se seleccionan presiones de 20 mbares a 1 bar (absolutos) y temperaturas de 140°-205 °C, preferiblemente presiones de 0,1 bar a 1 bar (absoluto) y temperaturas de 165-205 °C y de modo particularmente preferido presiones de 0,3-0,7 bares (absolutos) y temperaturas de 180-200 °C.

Para la separación de cloruro de hidrógeno puede emplearse alternativamente una columna de destilación que se opera a presiones de 200 mbar a 2 bares (absolutos), preferiblemente de 0,5 a 1 bar (absoluto), de modo particularmente preferido de 0,8-1 bar (absoluto).

15 En la fase de vapor del flash o en la parte superior de la columna de destilación alternativa se obtiene una mezcla de cloruro de hidrógeno, monofenol y piridina libre, opcionalmente sustituida. Esta mezcla se adiciona preferiblemente en la sección procedimental B) a la corriente principal para el tratamiento del gas.

20 El fondo del recipiente flash o la columna alternativa se encuentran en gran medida desprovistos de cloruro de hidrógeno y, en la variante preferida son pobres en monofenol. La composición del fondo resulta, por lo tanto, de carbonatos de diarilo, monofenol, piridina opcionalmente sustituida en forma libre en forma del clorhidrato y subproductos.

25 En otras variantes, las etapas flash y las columnas de destilación pueden combinarse para separar cloruro de hidrógeno o puede usarse alguna otra técnica de desgasificación (por ejemplo, destilación por arrastre). Como una alternativa, la primera etapa de separación también puede omitirse. Sin embargo, esto no se prefiere porque resultan corrientes del procedimiento que son más grandes para la segunda etapa de separación y el cloruro de hidrógeno transferido a las otras etapas de separación puede causar problemas de corrosión.

30 En la segunda etapa de separación se obtiene carbonato de diarilo de la corriente tres-purificada que proviene de la primera etapa de separación (corriente 3 en la figura 1) separando monofenol, clorhidrato de piridina y componentes secundarios. En experimentos se estableció que el equilibrio de vapor-líquido de una mezcla binaria que consiste en carbonato de diarilo y clorhidrato de piridina presenta un comportamiento heteroazeotrópico (véase figura 2). A una fracción de masa de 85 % en peso de piridina-HCl se determinó un azeótropo mínimo. El líquido se desintegra en una fase que contiene clorhidrato de piridina y una fase que contiene carbonato de diarilo. Por lo tanto, parece dificultarse una separación del clorhidrato de piridina del carbonato de diarilo mediante una técnica de separación cuyo principio se basa en el equilibrio de vapor-líquido, por ejemplo, la destilación. Además, en una destilación el alto punto de fusión del clorhidrato de piridina, de 140-146 °C parece ser un impedimento ya que la resublimación en el condensador puede conducir a problemas operativos.

Sorprendentemente, en experimentos fue confirmada la factibilidad de una separación por destilación entre el carbonato de diarilo y el fenol, el clorhidrato de piridina y los componentes secundarios.

40 En la variante preferida, el carbonato de diarilo purificado en la segunda etapa de separación se obtiene, por lo tanto, como una corriente lateral (11) de una columna de destilación (véase figura 1). El monofenol, la piridina libre, el clorhidrato de piridina y los componentes secundarios con bajo punto de ebullición se sacan en el destilado. Debido al azeótropo de carbonato de diarilo y clorhidrato de piridina, el destilado también tiene una fracción de aproximadamente 5-15 % en peso de carbonato de diarilo.

45 En el fondo se sacan los componentes secundarios con puntos de ebullición más altos y los productos de descomposición térmica. Para que las temperaturas dañinas de producto no excedan de 220 °C en el fondo de la columna y el fondo se mantenga capaz de bombearse, de preferencia en el fondo se deja una fracción de carbonato de diarilo de 10-50 % en peso, de modo particularmente preferido 20-40 % en peso.

50 En la parte superior de la columna de destilación se establece preferentemente una presión de 5-100 mbares (absolutos), de modo particularmente preferido de 10-40 mbares (absolutos). La temperatura de la parte superior se mueve entre 60 °C y 140 °C dependiendo de la presión en la parte superior, del exceso de monofenol y de la concentración de catalizador en la reacción. En el fondo prevalecen temperaturas de 180-250 °C, preferiblemente de 200-220 °C. Mediante estas altas temperaturas en el fondo se reduce la fracción del componente secundario Salol gracias a la descomposición térmica. Un carbonato de diarilo que tiene una pureza además de 99 % en peso puede obtenerse de esta manera en la corriente lateral. La corriente lateral se saca preferiblemente de la fase de vapor, pero también puede sacarse de la fase líquida.

55

La pureza del carbonato de diarilo en la corriente lateral puede incrementarse más usando una columna lateral. Sin embargo, la columna de destilación es operada preferiblemente de manera que puede introducirse la corriente lateral sin mayor purificación a las etapas procedimentales subsiguientes, por ejemplo, al procedimiento de policarbonato fundido.

- 5 El destilado se recicla a la reacción. Una parte del destilado se descarga preferiblemente como purga para descargar componentes secundarios de bajo punto de ebullición. El producto del fondo se desecha o, en una variante preferida, se recicla a la reacción descontando una corriente de purga con alto punto de ebullición. En una variante particularmente preferida, en una operación de separación adicional (C en la figura 1), por ejemplo, en un evaporador de capa delgada, se separa cuidadosamente una parte del carbonato de diarilo contenido en el fondo y se retorna a la columna de destilación para reducir la fracción de carbonato de diarilo en la purga con alto punto de ebullición.

- 15 Una variante alternativa a la destilación preferida antes descrita prevé la extracción de una mezcla que se compone de carbonato de diarilo y clorhidrato de piridina en la corriente lateral de una columna de destilación (véase la figura 3). En una columna de destilación adicional, en el fondo se obtiene luego carbonato de diarilo puro a partir de esta mezcla.

- 20 En la parte superior de la primera columna de destilación de la variante alternativa (B en la figura 3) se sacan fenol y componentes secundarios con bajo punto de ebullición a una presión de la parte superior de 5-100 mbares (absolutos), preferiblemente de 10-40 mbares (absolutos), y una temperatura de la parte superior de 60-115 °C. En su composición y temperatura el fondo se asemeja al fondo de la variante preferida antes descrita de la columna de destilación. El destilado y el producto del fondo se reciclan a la reacción tal como en el caso de la variante preferida descrita antes.

- 25 La columna de destilación adicional para la purificación de la corriente lateral (D en la figura 3) en el caso de la variante alternativa se configura preferiblemente como una destilación heteroazeotrópica. Un decantador en la parte superior (E en la figura 3) separa el destilado en una fase rica en carbonato de diarilo y una fase rica en clorhidrato de piridina. La fase rica en clorhidrato de piridina se saca como producto de la parte superior y se recicla a la reacción. La fase rica en carbonato de diarilo se devuelve a la columna en forma de reflujo. Para incrementar el reflujo, a la columna también puede reciclarse una mezcla de ambas fases del decantador. En el fondo de la columna se obtiene carbonato de diarilo con una pureza además de 99 % en peso, la cual puede hacerse pasar sin más purificación a las etapas procedimentales siguientes, por ejemplo, al procedimiento de policarbonato fundido.

- 30 Explicaciones sobre las figuras:

La figura 1 muestra una forma preferida de realización de la sección procedimental III, es decir la purificación del producto y la remoción del catalizador mediante destilación.

- 35 La figura 2 muestra el equilibrio vapor-líquido-líquido determinado experimentalmente de las mezclas de carbonato de difenilo/clorhidrato de piridina dependiendo de la presión a diferentes temperaturas (160 °C, 170 °C y 180 °C). Esta muestra un azeótropo mínimo a una fracción en masa de 85 % en peso de clorhidrato de piridina.

La figura 3 describe otra forma preferida de realización de la sección procedimental III), es decir la purificación del producto y la separación del catalizador mediante destilación.

Explicaciones para las figuras 1 y 3:

- A: etapa de flash
- 40 B: columna de destilación
- C: operación de separación adicional (por ejemplo, evaporador de película delgada)
- D: columna de destilación de corriente lateral
- E: decantador
- 1: mezcla de reacción
- 45 2: vapor de la etapa flash
- 3: fondo de la etapa flash
- 4: vapor de la columna de destilación
- 5: reflujo a la destilación
- 6: reciclaje del destilado a la reacción

7: fondo de la columna de destilación

8: vapor del vaporizador a la columna de destilación

9: vapor de una operación de separación adicional (por ejemplo, evaporador de capa delgada) en la columna de destilación

5 10: reciclaje del fondo a la reacción des Sumpfes zur Reaktion

11: corriente de producto (DPC)

12: purga para retirar componentes secundarios con bajo punto de ebullición

13: purga para retirar componentes secundarios con alto punto de ebullición

10 Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar el procedimiento para hacer factible la remoción de clorhidrato de piridina mediante destilación, pero sin constituir restricción alguna.

Ejemplos:

15 Diferentes mezclas de carbonato de difenilo (DPC), fenol, clorhidrato de piridina (cloruro de piridinio, en lo sucesivo también llamado "piridina·HCl" o "Pi·HCl") y Salol (salicilato de fenilo, productos secundarios de la fosgenación directa de fenol) se introducen a un aparato de destilación de laboratorio que consiste en un matraz de destilación (1L) con una columna Vigreux de 30 cm de largo (envuelta en papel aluminio para aislamiento), un condensador de Liebig (operado a 80 °C con agua caliente), una trampa de frío (a -80 °C) y una bomba de vacío. Se mide la temperatura en la parte superior y en el fondo de la columna. La mezcla fundida se destila respectivamente a 20 milibares (absolutos) de manera fraccionada. Las 2 o 3 fracciones se recogen por separado y, al igual que los fondos y los contenidos de la trampa de frío, se analizan mediante cromatografía de gases.

20 Ejemplo 1:

La mezcla de reacción sintética siguiente se destila en el aparato descrito:

	Masa [g]	Composición [% en peso]	Cantidad molar [mol]	
Fenol	70,5	17,6	0,75	Suministro
Piridina	5,68	1,4	0,072	
HCl	2,96	0,7	0,081	
DPC	319,6	79,9	1,49	
Salol	1,28	0,3	0,01	
Suma	400	100	-	

Durante la destilación se generaron las siguientes fracciones:

	Masa [g]	Temperatura de parte superior [°C]	Presión (absoluta) [mbar]	Estado de agregación a temperatura ambiente
Fracción 1	55,7	80-82	21	sólida
Fracción 2	26	118-134	21	líquida
Fracción 3	95	175-193	21	sólida
Residuo	219,4	-	21	sólida
Trampa de frío	0,2	-	-	-
Suma	396			

25 De manera sorprendente, la fracción 2 es líquida a temperatura ambiente y también permanece duraderamente de esta manera.

El análisis de las fracciones individuales produce las siguientes composiciones (las desviaciones de los totales de las composiciones de 100 % se deben a inexactitudes de medición):

ES 2 702 209 T3

	Masa [g]	Composición [% en peso]	Cantidad molar [mol]	
Fenol	55,70	100,0	0,5926	Fracción 1
Piridina	0,04	0,1	0,001	
HCl	0,02	0,0	0,001	
DPC	0,40	0,7	0,0019	
Salol	0,00	0,0	0,0000	
Suma	55,7	101	-	
Fenol	12,30	47,31	0,1309	Fracción 2
Piridina	5,28	20,31	0,0668	
HCl	2,54	9,77	0,0697	
DPC	3,50	13,46	0,0164	
Salol	0,01	0,05	0,0001	
Suma	26,0	91	-	
Fenol	0,40	0,42	0,0043	Fracción 3
Piridina	0,13	0,14	0,0016	
HCl	0,04	0,04	0,0011	
DPC	95,00	100,00	0,4439	
Salol	0,23	0,25	0,0011	
Suma	95,0	101	-	
Fenol	0,06	0,03	0,0006	Fondos
Piridina	0,00	0,00	0,0000	
HCl	0,00	0,00	0,0000	
DPC	208,00	94,80	0,9720	
Salol	0,48	0,22	0,0023	
Suma	219,4	95	-	
Fenol		0,00	0,0000	Trampa de frío
Piridina		0,00	0,0000	
HCl	0,04	20,00	0,0011	
DPC		0,00	0,0000	
Salol		0,00	0,0000	
Suma	0,20	20	-	

Es llamativo que la proporción molar entre piridina y HCl en las fracciones individuales es respectivamente de aproximadamente 1:1. Por el contrario, el fondo de destilación se encuentra libre de clorhidrato de piridina. En la trampa de frío, se recuperan pequeñas cantidades de HCl, pero no hay señales de deposición de clorhidrato de piridina en forma de sal. Esto indica que el clorhidrato de piridina puede destilarse sorprendentemente como sal en forma de sustancia con bajo punto de ebullición a partir de una mezcla de reacción de carbonato de difenilo crudo (DPC).

5

Ejemplo 2:

La siguiente mezcla de reacción sintética se destila en el aparato descrito:

	Masa [g]	Composición [% en peso]	Cantidad molar [mol]	
Fenol	28	7,0	0,30	Suministro

10

(continuación)

	Masa [g]	Composición [% en peso]	Cantidad molar [mol]
Piridina	13,12	3,3	0,166
HCl	6,08	1,5	0,167
DPC	351,6	87,9	1,64
Salol	1,2	0,3	0,01
Suma	400	100	-

Durante la destilación se generaron las siguientes fracciones:

	Masa [g]	Temperatura de parte superior [°C]	Presión (absoluta) [mbar]	Estado de agregación a temperatura ambiente
Fracción 1	0	-	-	-
Fracción 2	52,3	115-130	20	líquida
Fracción 3	98,1	175-178	20	sólida
Residuo	247,1	-	20	sólida
Trampa de frío	0,3	-	20	líquida, ácida
Suma	397,8			

- 5 Debido a la fracción de fenol ostensiblemente más baja, no se presenta la primera fracción que consiste de manera predominante en fenol, en contraste con el ejemplo 1. Las otras observaciones, en particular la fracción 2 que es líquida a temperatura ambiente, también aplican en el caso del ejemplo 2.

El análisis de las fracciones individuales da lugar a las siguientes composiciones (las desviaciones de los totales de las composiciones de 100 % se deben a inexactitudes de medición):

	Masa [g]	Composición [% en peso]	Cantidad molar [mol]	
Fenol				Fracción 1 (no existente)
Piridina				
HCl				
DPC				
Salol				
Suma	0,0		-	

10

	Masa [g]	Composición [% en peso]	Cantidad molar [mol]	
Fenol	29,70	56,79	0,3160	Fracción 2
Piridina	14,20	27,15	0,1795	
HCl	5,05	9,66	0,1385	
DPC	6,60	12,62	0,0308	
Salol	0,24	0,46	0,0011	
Suma	52,3	107	-	

ES 2 702 209 T3

(continuación)

	Masa [g]	Composición [% en peso]	Cantidad molar [mol]	
Fenol	0,40	0,41	0,0043	Fracción 3
Piridina	0,14	0,14	0,0018	
HCl	0,07	0,07	0,0019	
DPC	96,00	97,86	0,4486	
Salol	0,24	0,24	0,0011	
Suma	98,1	99	-	
Fenol	0,11	0,04	0,0012	Residuo
Piridina	0,04	0,02	0,0005	
HCl	0,00	0,00	0,0001	
DPC	243,10	98,38	1,1360	Trampa de frío
Salol	0,49	0,20	0,0023	
Suma	247,1	99	-	
Fenol		0,00	0,0000	
Piridina		0,00	0,0000	
HCl	0,05	16,67	0,0014	
DPC		0,00	0,0000	
Salol		0,00	0,0000	
Suma	0,30	17	-	

- 5 Nuevamente es llamativo que, principalmente en la fracción 2, en la cual se recupera la parte principal de la sal de clorhidrato de piridina empleada, la proporción molar entre piridina y HCl es casi idealmente de 1:1. Los fondos de destilación son nuevamente libres de clorhidrato de piridina. Una vez más, se recuperan pequeñas cantidades de HCl en la trampa de frío, pero en este experimento tampoco hay señales de deposición del clorhidrato de piridina en forma de sal. Por lo tanto, se confirma que el clorhidrato de piridina puede destilarse sorprendentemente en forma de sustancia con bajo punto de ebullición de una mezcla de reacción de carbonato de difenilo crudo (DPC).

Ejemplo comparativo 1:

- 10 Como ejemplo comparativo se destila la siguiente mezcla de clorhidrato de piridina (que contiene trazas de agua A):

	Masa [g]	Composición [% en peso]	Cantidad molar [mol]	
Piridina	135,4	67,7	1,712	Suministro
HCl	62,6	31,3	1,717	
H ₂ O	2	1,0	0,11	
Suma	200	100	-	

Durante la destilación se generaron las siguientes fracciones:

	Masa [g]	Temperatura de parte superior [°C]	Presión (absoluta) [mbar]	Estado de agregación a temperatura ambiente
Fracción 1	5,4	52	20	líquida
Fracción 2	10	137	20	sólida
Residuo	166,6	-	20	sólida
Trampa de frío	1,3	-	20	líquida, ácida
Suma	183,3			

ES 2 702 209 T3

El análisis de las fracciones individuales da lugar a las siguientes composiciones (las desviaciones de los totales de las composiciones de 100 % se deben a inexactitudes de medición):

	Masa [g]	Composición [% en peso]	Cantidad molar [mol]	
Piridina	5,40	100,00		Fracción 1
HCl	0,11	2,04		
H ₂ O		0,00		
Suma	5,4	102	-	
Piridina	7,80	78,00	0,0986	Fracción 2
HCl	3,25	32,50	0,0891	
H ₂ O				
Suma	10,0	111	-	
Piridina	116,60	69,99	1,4741	Residuo
HCl	49,10	29,47	1,3467	
H ₂ O				
Suma	166,6	99	-	
Piridina		0,00	0,0000	Trampa de frío
HCl	0,23	17,69	0,0063	
H ₂ O				
Suma	1,3	18	-	

- 5 Al calentar clorhidrato de piridina puro tampoco ocurre una disociación de la sal a la temperatura seleccionada. Solamente en la fracción 1, la temperatura, el estado de agregación a temperatura ambiente y también la composición indican la eliminación de piridina pura.

En la fracción 2 se encuentran cantidades pequeñas de piridina·HCl en una composición de aproximadamente 1:1.

- 10 La parte predominante de la sal de clorhidrato de piridina permanece, tal como se esperaba, en el fondo de la columna. Nuevamente se recuperan pequeñas cantidades de HCl en la trampa de frío, pero en este experimento tampoco hay señales de deposición de clorhidrato de piridina en forma de sal.

Ejemplo comparativo 2:

- 15 Se prepara una mezcla sintética de 40 % en peso de clorhidrato de piridina y 60 % en peso de fenol (análoga a la fracción 2 de los ejemplos 1 y 2). La mezcla es líquida a temperatura ambiente. La disminución del punto de congelamiento del clorhidrato de piridina disuelto en fenol causa que la mezcla que se presenta en la destilación sea líquida y, por lo tanto, en un aparato de destilación industrial tampoco se espera que haya desublimación en los conductos de vacío, etc.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo mediante reacción de al menos un monofenol con fosgeno y/o al menos un éster arílico de ácido clorofórmico en presencia de al menos una piridina opcionalmente sustituida, en forma libre y/o en forma de su sal clorhidrato, en calidad de catalizador, donde
- a. La reacción se realiza en un reactor a presiones de 1-50 bares (absolutos),
 - b. La mezcla de reacción se transfiere del reactor a un aparato de destilación de una o varias etapas,
 - c. En la parte superior de al menos una columna de destilación se separa un destilado que contiene catalizador,
 - d. El destilado que contiene catalizador se recicla al menos parcialmente al reactor de la etapa a),
- 10 e. Se separa carbonato de diarilo por una corriente lateral del aparato de destilación y opcionalmente se sigue purificando, y
- en el cual en ninguna de las etapas a) a e) se emplea una solución acuosa.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se emplea fenol como monofenol.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** a lo sumo se encuentra presente en forma libre 10 % molar, de preferencia a lo sumo 1 % molar, de la piridina opcionalmente sustituida.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado porque** como catalizador se usa clorhidrato de piridina.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** no se neutraliza el cloruro de hidrógeno resultante en la etapa a).
- 20 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el cloruro de hidrógeno resultante en la etapa a) se separa por medio de destilación en una primera etapa de destilación y el destilado que contiene catalizador y la corriente lateral que contienen carbonato de diarilo se separan en otra etapa de destilación.
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** una mezcla de al menos una parte de la piridina opcionalmente sustituida en forma del clorhidrato y el carbonato de diarilo se sacan como corriente lateral del aparato de destilación y la corriente lateral es fraccionada en una destilación heteroazeotrópica separada, donde el carbonato de diarilo se separa como producto del fondo.

Figura 1:

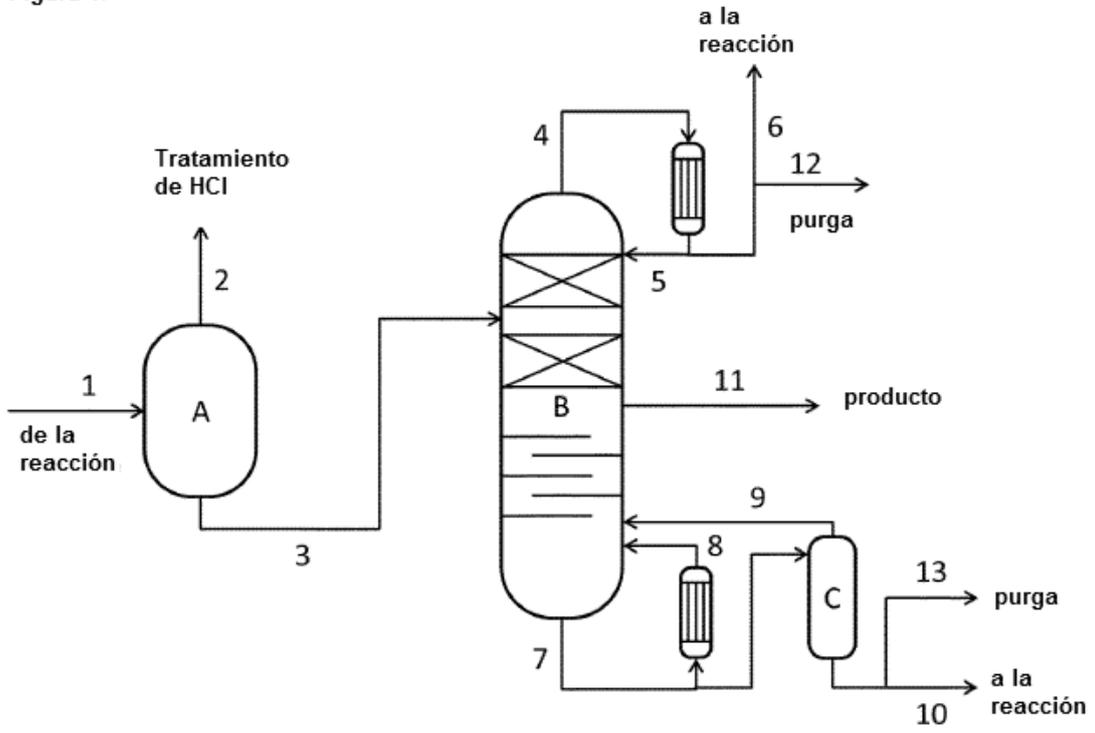


Figura 2:

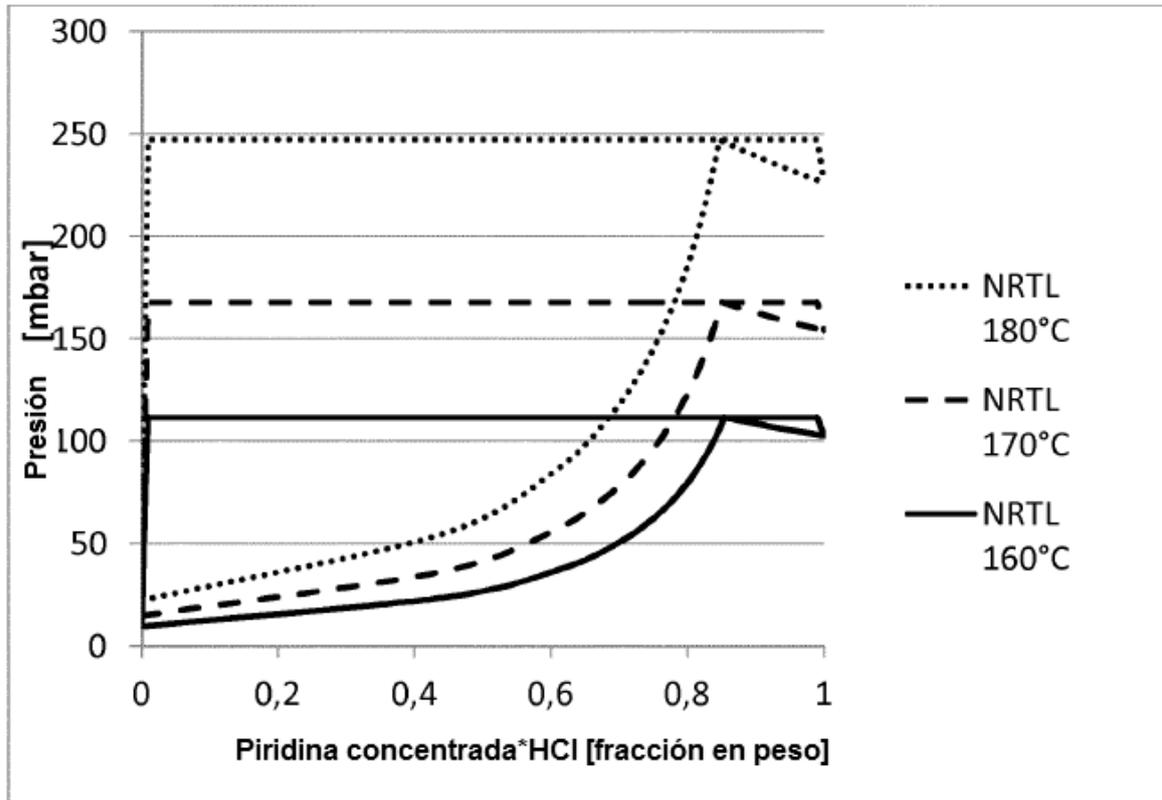


Figura 3:

