

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 007**

51 Int. Cl.:

C07C 68/06 (2006.01)

C11C 3/00 (2006.01)

B01J 31/38 (2006.01)

B01J 31/12 (2006.01)

C07C 269/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.01.2009 PCT/US2009/032309**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2009 WO09102556**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2009 E 09710474 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 2257520**

54 Título: **Proceso para la producción continua de carbonatos orgánicos o carbamatos orgánicos y catalizadores sólidos para dicho proceso**

30 Prioridad:

11.02.2008 US 29283

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

21.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

RYU, J., YONG

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 705 007 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

Proceso para la producción continua de carbonatos orgánicos o carbamatos orgánicos y catalizadores sólidos para dicho proceso

Antecedentes de la invención

5 Campo de la invención

Las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren generalmente a procesos y catalizadores sólidos para reacciones que implican alcoholisis, transesterificación y desproporción. Más específicamente, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a procesos para la producción en continuo de carbonatos orgánicos, carbamatos orgánicos y otros productos mediante alcoholisis, transesterificación y/o desproporción sobre un catalizador sólido de lecho fijo. Su puede alimentar en continuo al reactor un compuesto organometálico soluble a niveles muy bajos para mantener la actividad del catalizador sólido durante un ciclo de tiempo prolongado.

Antecedentes

La transesterificación o reacción de intercambio de ésteres con alcoholes (reacción de alcoholisis) es una clase importante de reacciones que pueden ser catalizadas tanto por catalizadores ácidos como por catalizadores alcalinos. Ejemplos de reacciones de transesterificación incluyen, en general, reacciones químicas que implican carbonatos orgánicos y ésteres de ácidos carboxílicos como reaccionantes, productos o ambos. Otras reacciones de transesterificación incluyen la producción de biodiesel por transesterificación de triglicéridos con etanol o metanol. La alcoholisis, en general, es una reacción en la que uno o más grupos funcionales de un compuesto son reemplazados por grupos alcoxi o ariloxi de un alcohol (compuesto alquílico o arilhidroxílico). Ejemplos de alcoholisis incluyen reacciones químicas que implican urea, en las que grupos amino son reemplazados por grupos alcoxi para producir carbamatos y carbonatos orgánicos.

Se producen ésteres de ácidos carboxílicos por transesterificación de un ácido carboxílico con un alcohol en presencia de un catalizador ácido o alcalino. Los catalizadores ácidos preferidos son ácido sulfúrico (catalizador homogéneo) y resinas ácidas (catalizadores sólidos). Los catalizadores alcalinos preferidos son bases solubles, como NaOH y KOH, diversos alcóxidos o aminas de Na/K (catalizadores homogéneos) y diversas resinas alcalinas (catalizadores sólidos). Aunque los catalizadores pueden ser catalizadores homogéneos o catalizadores heterogéneos, para la transesterificación de ésteres carboxílicos los catalizadores alcalinos son, en general, más eficaces que los catalizadores ácidos. Por ejemplo, se producen ésteres metacrilatos de alquilo de cadena larga por reacción de intercambio de metacrilato de metilo con un alcohol de cadena larga en presencia de un catalizador alcalino.

Se puede producir biodiesel por transesterificación de aceites vegetales (triglicéridos) con metanol o etanol usando un catalizador alcalino homogéneo, como metóxido sódico o acetato cálcico, como se describe en las patentes de EE.UU. números 6.712.867 y 5.525.126, y un catalizador alcalino sólido, como un óxido mixto de óxido de zinc y alúmina o aluminato de zinc (óxido de zinc soportado sobre alúmina o calcinado a una temperatura elevada). Se describen aluminatos de zinc usados como catalizadores, por ejemplo, en la patente de EE.UU. número 5.908.946 y en la publicación de la solicitud de patente de EE.UU. número 2004/0034244.

La patente de EE.UU. número 5.908.946 describe un proceso de dos etapas para producir ésteres por reacción de aceites vegetales o aceites animales con un alcohol en presencia de catalizadores sólidos, como óxido de zinc o aluminatos de zinc del tipo de la espinela. En la primera etapa, se fuerza la conversión del triglicérido a una conversión alta, usualmente mayor que 90%. En la segunda etapa, se convierten los monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos remanentes. Las transesterificaciones se realizan a una temperatura de 230 a 245°C y a una presión de aproximadamente 5,2 bares. Una conversión alta requiere caudales relativamente bajos de la mezcla de alimentación (velocidad espacial de 0,5 h⁻¹ o menor).

La patente de EE.UU. número 6.147.196 describe un proceso para producir ésteres de gran pureza de ácidos grasos a partir de aceites vegetales o animales en presencia de un catalizador heterogéneo (aluminato de zinc). La publicación de la solicitud de patente de EE.UU. número 2004/0034244 se refiere a un esquema de proceso para producir ésteres de alquilo a partir de aceites vegetales o animales y un alcohol en presencia de un catalizador heterogéneo (aluminato de zinc). Los ésteres se producen por transesterificación en dos reactores de lecho fijo. En el primer reactor se obtiene una conversión alta del triglicérido. Después de separar glicerol de la primera corriente de la reacción de transesterificación, en el segundo reactor se convierten los monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos remanentes. La transesterificación se realiza a 200°C, aproximadamente 62 bares y 0,5 h⁻¹ de velocidad espacial.

W. Xie et al. (J. Mol. Cat. A: Chem., 246, 2006, pág. 24-32) tratan de la metanolisis de aceite de soja en presencia de una hidrotalcita de Mg-Al calcinada como catalizador. Las hidrotalcitas calcinadas con una relación molar de Mg/Al de 3,9 obtenidas por calcinaciones a 500°C son catalizadores que pueden dar elevada alcalinidad y excelente actividad catalítica para esta reacción. Estos autores indican la alcalinidad soluble de las hidrotalcitas calcinadas a diversas temperaturas.

Los motores diésel emiten más partículas y NO_x que los motores de gasolina. Se ha publicado que los carbonatos de

dialquilo son eficaces en reducir partículas en los gases de escape de motores diésel. Según la patente de EE.UU. número 5.954.280 la urea y el amoníaco son agentes reductores de NO_x eficaces. Pero el uso de urea y amoníaco en motores diésel tiene problemas o inconvenientes prácticos. La patente de EE.UU. número 6.017.368 describe carbamato de etilo como agente eficaz para reducir NO_x procedente de motores diésel. La patente de EE.UU. número 4.731.231 (1988) publica que el ácido cianúrico sublimado puede ser un agente eficaz para la eliminación o reducción de NO_x . La sublimación a alta temperatura de ácido cianúrico produce ácido isocianico (HNCO), que se cree es responsable de la eliminación de NO_x . Las patentes europeas EP 0363681 y EP 0636681 describen un éster carbamato de un triol o tetraol alifático como componente de agentes lubricantes de baja producción de humo.

Se produce carbamato de N-arilo y metilo por reacción de una amina aromática con un carbonato de dimetilo, típicamente en presencia de un catalizador alcalino debido a velocidades bajas de reacción en ausencia de un catalizador. El carbamato de N-arilo y metilo se puede descomponer a temperatura elevada produciendo isocianato aromático. Por ejemplo, se produce toluenodicarbamato por reacción de toluenodiamina con carbonato de dimetilo en presencia de un catalizador. La descomposición a temperatura elevada de toluenodicarbamato da toluenodiisocianato.

Los carbonatos orgánicos (diésteres del ácido carbónico) son compuestos útiles que se pueden usar como disolventes, agentes de alquilación, agentes de carbonilación, agentes de copolimerización, aditivos de combustibles, etc. El carbonato de dimetilo (DMC) es un importante carbonato de dialquilo, usado comúnmente como materia prima para la producción de carbonato de difenilo (DPC; un carbonato de diario). Hay diversos procesos para la producción comercial de DMC. En uno de dichos procesos comerciales se produce DMC por transesterificación de un carbonato cíclico con metanol en presencia de un catalizador homogéneo. Aunque varias patentes describen el uso de catalizadores homogéneos o catalizadores heterogéneos para la transesterificación de un carbonato cíclico con metanol, actualmente no hay ninguna práctica comercial en la que se use un catalizador sólido o heterogéneo para la producción de DMC, probablemente debido al corto período de tiempo del ciclo de catalizadores heterogéneos para dichos procesos. El DPC se copolimeriza comúnmente con un diol, como bisfenol A, produciendo policarbonatos. Los policarbonatos se usan en diversas aplicaciones especiales, como discos de memoria, limpiaparabrisas, plásticos de diseño, materiales ópticos, etc.

Las técnicas actuales para la producción de carbonatos de diarilo usando un proceso sin fosgeno producen carbonatos aromáticos, como DPC, por transesterificación de DMC con fenol que produce carbonato de metilfenilo y metanol, seguido de desproporción del carbonato de metilfenilo que produce DPC y DMC en presencia de catalizadores organometálicos homogéneos empleando varios reactores de destilación reactiva en serie. Un catalizador homogéneo preferido es alcóxido de titanio. Dichos procesos se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. números 4.045.464, 4.554.110, 5.210.268 y 6.093.842. Los catalizadores homogéneos se recuperan de la porción pesada de las corrientes de productos en forma de un sólido, que después se puede convertir en un catalizador homogéneo soluble para ser reciclado.

El uso de un catalizador homogéneo en la producción de DPC requiere frecuentemente la separación del catalizador homogéneo del producto, especialmente cuando el catalizador se usa a caudales de alimentación relativamente altos. Para mitigar este y otros inconvenientes asociados con el uso de catalizadores homogéneos para la producción de carbonatos de diarilo, las patentes de EE.UU. números 5.354.923 y 5.565.605 y la publicación de la solicitud PCT W003/066569 describen procesos alternativos en los que se usan catalizadores heterogéneos. Por ejemplo, la patente de EE.UU. número 5.354.923 describe catalizadores en forma de polvo de óxido de titanio para demostrar la preparación de EPC, MPC y DPC a partir de DEC o DMC y fenol. La patente de EE.UU. número 5.565.605 describe materiales microporosos que contienen elementos del grupo 4 como catalizadores para la transesterificación y desproporción. Sin embargo, los catalizadores sólidos en forma de polvo típicamente son inconvenientes o menos preferidos para la producción comercial a gran escala de DPC o carbonato de metilfenilo. El documento WO 03/066569 describe un proceso para producir en continuo DPC en presencia de un catalizador heterogéneo preparado soportando óxido de titanio sobre sílice en un proceso de lecho fijo de dos etapas por reacción de DMC y fenol.

Z-H Fu e Y. Ono [J. Mol. Catal. A. Chemical, 118 (1997), pág. 293-299] y la solicitud de patente JP número HEI 07-6682 describen catalizadores homogéneos para la preparación de carbonato de difenilo por transesterificación de DMC con fenol a MPC y desproporción de MPC a DPC en presencia de MoO_3 o V_2O_5 soportados sobre un soporte inorgánico, como sílice, zirconia o titania. La transesterificación y desproporción se realizan en un reactor-torre de destilación que consiste en un reactor y una torre de destilación con separación de los subproductos por destilación.

Las publicaciones de solicitudes de patentes de EE.UU. números 2007/0093672 y 2007/00112214 (actualmente patente de EE.UU. número 7.288.668) describen procesos para producir diversos carbonatos orgánicos, como carbonatos de diarilo, incluido DPC, en presencia de catalizadores homogéneos. En la publicación 2007/0112214, las reacciones necesarias (transesterificación y desproporción) se realizan en fase líquida en presencia de un catalizador heterogéneo. Para las reacciones de transesterificación y desproporción se conectan varios reactores de lecho fijo a una sola columna de destilación, donde los compuestos ligeros, como etanol y DEC, se separan como fracción de cabeza, y los compuestos de punto de ebullición mayor se separan como fracción mixta de cola. Después, de la fracción de cola se recupera DPC.

La publicación 2007/0093672 describe un proceso para preparar carbonatos de diario y carbonatos de dialquilo realizando las reacciones necesarias de transesterificación y desproporción en dos fases (vapor y líquida) sobre

diversos catalizadores sólidos. Las reacciones químicas que producen carbonatos orgánicos se realizan en reactores de lecho fijo en serie, en los que se realiza la separación de subproducto ligero de la fase líquida a la fase de vapor para dirigir la reacción de equilibrio no favorable hacia el producto deseado. El proceso es especialmente útil para la producción de carbonatos de alquilo y arilo, como EPC (carbonato de etilo y fenilo) y carbonatos de diarilo, como DPC (carbonato de difenilo). El proceso también es útil para la producción de carbonatos de dialquilo, como DEC. Se conectan reactores de lecho fijo en serie en diferentes posiciones en una sola columna de destilación mediante corrientes de extracción lateral y corrientes de retorno. La columna de destilación también contiene etapas de separación por encima del primer reactor de la serie y por debajo del primer reactor de la serie. Los catalizadores heterogéneos se pueden preparar depositando uno o dos óxidos metálicos de Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, Mo, V, Sb, etc. sobre soportes porosos, como gel de sílice. Los catalizadores heterogéneos también se pueden preparar injertando uno o más compuestos organometálicos de los elementos Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, Mo, V, Sb, etc. sobre un soporte poroso que tenga en su superficie grupos hidroxilo o una mezcla de grupos hidroxilo y alcoxi.

En las patentes de EE.UU. números 5.231.212, 5.498.743 y 6.930.195 se describen otros diversos procesos para la producción de carbonatos orgánicos con catalizadores heterogéneos.

P. Ball et al. (*C₁ Mol. Chem.*, vol. 1, 1984, pág. 95-108) estudiaron la producción de carbonatos de dialquilo en presencia de diversos catalizadores homogéneos y heterogéneos. Por ejemplo, se produce carbonato de dimetilo por alcoholisis de urea. Se ha publicado que el dimetóxido de dibutilestaño es un catalizador particularmente eficaz. Se ha publicado que los catalizadores heterogéneos también son eficaces para estas reacciones químicas en presencia de catalizadores auxiliares, como 4-dimetilaminopiridina y PPh₃. Los catalizadores homogéneos citados son Al₂O₃, Sb₂O₃ y sílice. El SiO₂ fundido no es un catalizador, pero se vuelve catalítico en presencia de PPh₃.

La patente de EE.UU. número 7.074.951 describe la producción de carbonato de dialquilo por alcoholisis de urea con un alcohol en presencia de un complejo de estaño como catalizador homogéneo y en presencia de un disolvente de punto de ebullición alto que contiene átomos donantes de electrones, como triglima. Esta patente también demuestra la capacidad de producir DMC en continuo durante aproximadamente 1.500 horas.

La patente europea EP 1.629.888 y D. Wang et al. (*Fuel Processing Tech.*, 88, 8, 2007, pág. 807-812) describen que se puede producir DMC y DEC en presencia de óxido de zinc y óxido de zinc soportado sobre sílice. Estas publicaciones no indican absolutamente nada sobre la estabilidad del catalizador ni la duración del ciclo del catalizador.

La desactivación del catalizador durante las reacciones de transesterificación y desproporción pueden ser originadas por la deposición de polímeros pesados sobre la superficie y poros del catalizador. La velocidad de desactivación del catalizador por deposición de polímeros se incrementa con la concentración de carbonato de alquilo y arilo y carbonato de diarilo o con ambos presentes en la mezcla de reacción. En la publicación de la solicitud de patente de EE.UU. número 2007/0093672 se describe la despolimerización de polímeros sobre catalizadores heterogéneos. Sin embargo, la despolimerización puede originar una recuperación sólo parcial de la actividad del catalizador sólido.

Las patentes de EE.UU. números 6.768.020 y 6.835.858 describen procesos para preparar carbonatos de dialquilo y propilenglicol como subproducto por reacción de carbonato de propileno con DMC, agua o con ambos, en presencia de un catalizador sólido, como óxido de lantano y óxido de zinc soportados sobre alúmina, sílice, etc. En la patente de EE.UU. número 6.768.020, la inestabilidad del catalizador se resuelve parcialmente depositando una gran cantidad de óxido de lantano sobre un soporte, como alúmina o sílice.

Una técnica preferida para compensar la desactivación del catalizador es aumentar la temperatura de reacción cuando se desactiva el catalizador. Desafortunadamente esta técnica acelera con frecuencia la desactivación de catalizadores heterogéneos.

Para la producción comercial usando un catalizador heterogéneo se requiere generalmente un catalizador sólido de comportamiento estable duradero. El coste del catalizador, los tiempos de parada asociados con la sustitución del catalizador y otros factores conocidos en la técnica dictan que los catalizadores homogéneos tienen una vida útil mínima, típicamente mayor que 3 meses, 6 meses o un año, dependiendo del proceso.

Aunque es posible la catálisis heterogénea en diversas reacciones de transesterificación, como se describe en las diversas patentes y publicaciones antes citadas, estas no indican nada respecto a la longevidad o duración del ciclo del catalizador. Es experiencia del autor de la presente invención que de dichos catalizadores heterogéneos tienen duraciones del ciclo indeseablemente cortas.

Por consiguiente, existe la necesidad de procesos de transesterificación y desproporción que usen catalizadores heterogéneos con mejor comportamiento del catalizador.

Compendio de la invención

En un aspecto, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a un proceso de alcoholisis, incluyendo el proceso: alimentar reaccionantes y una cantidad traza, esto es, una cantidad en el intervalo de 1 a 3.000 ppm en peso, basado en el peso total de los reaccionantes alimentados, de un compuesto organometálico soluble, a un reactor que comprende un catalizador sólido de la alcoholisis, en donde el compuesto organometálico soluble y el catalizador

sólido de la alcoholisis comprenden, cada uno, el mismo metal de los grupos II a VI.

- 5 Las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren al proceso de alcoholisis para la producción de carbonatos de dialquilo, incluyendo el proceso alimentar un alcohol y un reaccionante de la alcoholisis que comprende por lo menos uno de urea, un carbamato orgánico y un carbonato cíclico a una primera zona del reactor que comprende un catalizador sólido de la alcoholisis y alimentar a la primera zona de reacción el compuesto organometálico soluble
- Las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren al proceso de alcoholisis para la producción de carbonato de diarilo, incluyendo el proceso alimentar un compuesto hidroxílico aromático y un carbonato de dialquilo a una primera zona del reactor que comprende un catalizador sólido de la transesterificación y alimentar a la primera zona de reacción el compuesto organometálico soluble.
- 10 Las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren al proceso de alcoholisis para la producción de un carbonato de alquilo y arilo, incluyendo el proceso alimentar un compuesto hidroxílico aromático y un carbonato de dialquilo a una primera zona del reactor que comprende un catalizador sólido de la transesterificación y alimentar a la primera zona de reacción el compuesto organometálico soluble.
- 15 Las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren al proceso de alcoholisis para la producción de biodiesel, incluyendo el proceso alimentar un alcohol y un glicérido a una primera zona del reactor que comprende un catalizador sólido de la transesterificación y alimentar a la primera zona de reacción el compuesto organometálico soluble.
- En las reivindicaciones dependientes se definen realizaciones del proceso antes mencionado. Otros aspectos y ventajas serán evidentes por la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas.
- 20 Breve descripción de los dibujos
- La figura 1 un diagrama de flujos simplificado que ilustra un proceso para la producción de carbonatos de diarilo según realizaciones descritas en la presente memoria.
- La figura 2 un diagrama de flujos simplificado que ilustra un proceso para la producción de carbonatos de diarilo según realizaciones descritas en la presente memoria.
- 25 La figura 3 un diagrama de flujos simplificado que ilustra un proceso para la producción de carbonatos de diario según realizaciones descritas en la presente memoria.
- La figura 4 es una representación gráfica de transesterificación usando un catalizador homogéneo.
- La figura 5 es una representación gráfica de actividad del catalizador después de reactivar el catalizador según realizaciones descritas en la presente memoria.
- 30 La figura 6 es una representación gráfica de actividad del catalizador sólido cuando se añade una cantidad traza de compuesto organometálico soluble al reactor según realizaciones descritas en la presente memoria.
- La figura 7 compara gráficamente actividad del catalizador homogéneo con actividad del catalizador sólido cuando se añade una cantidad traza de compuesto organometálico soluble al reactor según realizaciones descritas en la presente memoria.
- 35 La figura 8 es una representación gráfica de actividad del catalizador sólido cuando se añade una cantidad traza de compuesto organometálico soluble al reactor según realizaciones descritas en la presente memoria.
- Las figuras 9A y 9B son una representación gráfica de actividad del catalizador sólido durante la producción de EPC y DPC, respectivamente, cuando se añade una cantidad traza de compuesto organometálico soluble al reactor según realizaciones descritas en la presente memoria.
- 40 La figura 10 es una representación gráfica de actividad del catalizador heterogéneo durante la producción de DPC cuando el catalizador está injertado simultáneamente mientras se realiza una reacción de transesterificación.
- La figura 11 ilustra gráficamente la conversión de EPC en DPC y DEC en ausencia de catalizadores sólidos según realizaciones descritas en la presente memoria.
- 45 La figura 12 presenta gráficamente resultados de la alcoholisis de carbonato de propileno con etanol para producir DEC y propilenglicol en presencia de un catalizador sólido según realizaciones descritas en la presente memoria.
- La figura 13 presenta resultados de la producción de DEC usando un catalizador homogéneo.
- La figura 14 presenta resultados de la producción de DEC usando un catalizador sólido según realizaciones descritas en la presente memoria.
- La figura 15 es un diagrama de flujos simplificado de un proceso para la producción de carbonatos de dialquilo usando

un catalizador sólido según realizaciones descritas en la presente memoria.

La figura 16 presenta resultados de la producción de DEC a partir de carbamato de etilo usando un catalizador sólido según realizaciones descritas en la presente memoria.

5 La figura 17 presenta resultados de la alcoholisis de aceite de canola con metanol usando un catalizador sólido según realizaciones descritas en la presente memoria.

La figura 18 es un diagrama de flujos simplificado de un proceso para la producción en continuo de DEC y propilenglicol como subproducto realizando alcoholisis de carbonato de propileno con etanol en presencia de un catalizador sólido según realizaciones descritas en la presente memoria.

Descripción detallada

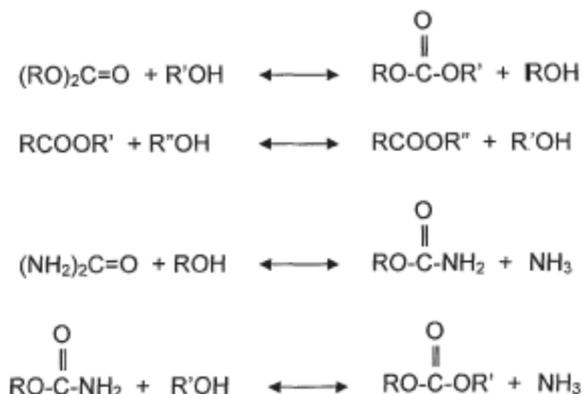
10 En un aspecto, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a procesos de transesterificación y/o desproporción que usan catalizadores sólidos. Como se emplea en la presente memoria, el término “alcoholisis” representa diversas reacciones químicas en las que está implicado un compuesto hidroxílico (alcohol) orgánico como uno o más reaccionantes para producir un producto y un subproducto. La alcoholisis puede ser definida como rotura de enlaces (C — Y) entre un átomo de carbono y un heteroátomo Y de moléculas por una molécula de un alcohol (ROH). Las alcoholisis son reacciones en las que están implicados grupos carbonilo de una molécula, y el propio grupo carbonilo queda retenido en la molécula producida. Por lo tanto, el átomo de C del enlace C — Y es el átomo de carbono del grupo carbonilo de una molécula. Generalmente, la alcoholisis es una reacción reversible y puede ser representada por la siguiente reacción:

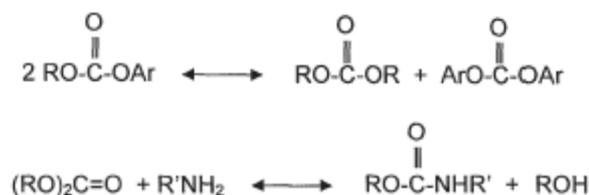


20 en la que Y es un heteroátomo o un heteroátomo de un grupo funcional y R es alquilo, arilo o un grupo funcional que tiene uno o más heteroátomos.

Ejemplos de alcoholisis son la reacción de un alcohol con diésteres del ácido carbónico, ésteres de ácidos carboxílicos, urea y carbamatos. La alcoholisis de un carbonato de dialquilo (denominada frecuentemente transesterificación en la bibliografía) con fenol produce carbonato de alquilo y arilo y un alcohol. La alcoholisis de un éster de un ácido carboxílico con un alcohol intercambia el grupo alquilo del éster con el grupo alquilo de la molécula del alcohol y produce una molécula de un nuevo alcohol. La alcoholisis de urea con un alcohol produce un carbamato orgánico y amoníaco. La alcoholisis de un carbamato orgánico con un alcohol produce un carbonato de dialquilo y amoníaco. Ejemplos específicos de reacciones de alcoholisis son la transesterificación de DEC con fenol que produce EPC y etanol, la alcoholisis de urea o de un carbamato orgánico con un alcohol que produce un carbamato orgánico o un carbonato de dialquilo y amoníaco, y la transesterificación de un triglicérido con metanol que produce ésteres metílicos (biodiesel) y glicerol.

Aunque la desproporción de diésteres asimétricos del ácido carbónico y la reacción de un carbonato de dialquilo con una amina orgánica no implica a un alcohol como reaccionante, en la presente memoria también se considera por conveniencia que este tipo de reacciones se definen como reacciones de alcoholisis porque grupos RA (R es alquilo o arilo y A es un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno) están implicados en los mecanismos de reacción a nivel molecular. Por lo tanto, “transesterificación” y “desproporción” se usan como sinónimos de alcoholisis como términos necesarios para la descripción de diversas realizaciones. Unas pocas de las reacciones de alcoholisis antes mencionadas pueden ser representadas por las siguientes reacciones:





En otro aspecto, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a una nueva técnica para mantener la actividad de un catalizador sólido durante un tiempo prolongado del ciclo. En la presente memoria, el tiempo del ciclo o duración del ciclo de un catalizador sólido se define como el período de tiempo durante el cual se puede usar en continuo, sin interrupción, un catalizador sólido en una reacción química determinada. Por ejemplo, si un catalizador requiere ser regenerado o sustituido después de un uso continuo de 6 meses, la duración o tiempo del ciclo es 6 meses. Según la técnica descrita en la presente memoria, en diversas realizaciones los catalizadores sólidos de procesos de alcoholisis pueden conservar su actividad durante un tiempo prolongado del ciclo, como mayor que 3 meses, 6 meses, 1 año, 1,5 años y 2 años o más.

5 Durante la transesterificación de DEC con fenol, el autor de la presente invención observó desactivación de catalizadores homogéneos (óxido de titanio y un óxido mixto de niobio y titanio inmovilizados sobre sílice) y lo publicó en el ensayo 4 de la publicación de la solicitud de patente de EE.UU. número 2007/0093672. También se demostró la despolimerización del polímero formado sobre el catalizador para mejorar su actividad en el ensayo 6B de la citada publicación. Sin embargo, la regeneración del catalizador por despolimerización originó una recuperación sólo parcial de la actividad original del catalizador. No está totalmente explicada la naturaleza de la desactivación del catalizador en ese tiempo.

10 Sorprendentemente se ha descubierto que los catalizadores heterogéneos usados en la transesterificación, como los catalizadores heterogéneos usados para preparar DPC, se desactivan debido a dos causas principales, deposición de polímeros y lixiviación del componente metálico catalíticamente activo. Los catalizadores homogéneos usados para preparar carbonato de dialquilo por transesterificación de un carbonato cíclico con un alcohol se desactivan debido principalmente a lixiviación de componentes metálicos catalíticamente activos.

15 Durante las reacciones de alcoholisis o transesterificación sobre catalizadores heterogéneos, los componentes metálicos catalíticamente activos depositados sobre los catalizadores sólidos pueden ser lixiviados de los óxidos metálicos usados como catalizadores sólidos y de los catalizadores organometálicos inmovilizados sobre diversos soportes porosos en el medio de reacción bajo las condiciones de la reacción, originando desactivación permanente del catalizador. Esto origina una vida útil del catalizador inaceptablemente corta para catálisis homogéneas comerciales que se podrían usar para la producción en continuo de diversos carbonatos orgánicos. Adicionalmente, como se ha mencionado anteriormente, la deposición de polímeros también puede afectar al comportamiento del catalizador de una reacción de transesterificación. Otro modo de desactivación el catalizador es por envenenamiento.

20 Un catalizador heterogéneo para ser usado en un reactor comercial de lecho fijo debe tener una longevidad razonable tanto de tiempo del ciclo como de tiempo de servicio total. Sin envenenamiento y si hay poca o ninguna deposición de polímeros sobre un catalizador heterogéneo, la velocidad de disolución de un componente metálico activo de un catalizador heterogéneo puede determinar la longevidad del catalizador.

25 Las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a procesos para mantener una actividad constante o casi constante del catalizador durante un período de tiempo prolongado para la producción en continuo de diversos compuestos orgánicos a escala comercial. Dichos procesos pueden ser particularmente útiles para la producción en continuo de diversos carbonatos orgánicos, como carbonatos de diarilo, carbonatos de dialquilo y carbonatos de alquilo y arilo, así como en otras reacciones de transesterificación, como la producción de biodiesel. Las realizaciones seleccionadas descritas en la presente memoria se refieren a procesos para mantener estable la actividad del catalizador durante períodos de tiempo prolongados en reactores comerciales grandes usados para la producción de carbonatos orgánicos, ésteres de ácidos carboxílicos o carbamatos orgánicos.

30 La técnica novedosa para mantener la actividad catalítica de un catalizador sólido durante un tiempo de ciclo prolongado es que añadiendo una cantidad traza de componentes metálicos activos solubles a la corriente líquida de alimentación a un reactor que contiene un catalizador sólido puede originar una actividad constante o casi constante durante un período prolongado de tiempo del ciclo. Inesperadamente se ha descubierto que añadiendo una cantidad traza de componentes metálicos activos solubles a la corriente líquida de alimentación a un reactor que contiene un catalizador sólido se puede compensar eficazmente la pérdida de metal debida a lixiviación del metal de los catalizadores sólidos, como volviendo a depositar componente metálico activo sobre el catalizador, originando una actividad constante o casi constante del catalizador durante períodos prolongados de tiempo del ciclo. Por ejemplo, esfuerzos reales realizados por el autor de la presente invención indican que se puede mantener la actividad del catalizador durante más de un año añadiendo una cantidad traza de compuestos metálicos activos solubles a la corriente líquida de alimentación a reactores de lecho fijo que contienen un catalizador sólido.

La cantidad de compuesto de metal activo requerida para mantener la actividad de un catalizador sólido puede estar en el intervalo de menos de 1 a aproximadamente 3.000 ppm, dependiendo del componente de metal activo específico, reaccionantes y otros componentes de la alimentación. La cantidad de metal activo presente en la alimentación, como para la producción de carbonatos orgánicos por transesterificación, puede ser de un orden de magnitud de uno, dos o más menor que la concentración de catalizador homogéneo alimentado en un proceso comparable que usa sólo un catalizador homogéneo. En algunas realizaciones, el compuesto de metal activo puede ser alimentado a una concentración de 1 a 400 ppm en peso, en otras realizaciones de 10 a 300 ppm en peso, en otras realizaciones de 15 a 200 ppm en peso, en otras realizaciones de 20 a 150 ppm en peso y en otras realizaciones de 30 a 100 ppm en peso, basado en el peso total de los reaccionantes alimentados que entran en la zona de reacción catalítica.

Por ejemplo, cuando un catalizador sólido incluye un metal activo, como un metal de los grupos II-VI, se puede alimentar al reactor una cantidad traza de un compuesto organometálico soluble que tenga el mismo metal activo de los grupos II-VI para mantener la actividad del catalizador sólido. Como ejemplo específico, cuando un catalizador sólido incluye titanio como metal activo, se puede usar un compuesto organometálico soluble que incluya titanio.

Cuando se usan varios reactores en serie, como un reactor de transesterificación en serie con un reactor de desproporción, se puede alimentar a uno o a los dos reactores una cantidad traza de un compuesto organometálico soluble para mantener la actividad del catalizador en los respectivos reactores. En algunas realizaciones, alimentando una cantidad traza del compuesto organometálico soluble a sólo el primer reactor de varios reactores en serie, se puede mantener la actividad del catalizador sólido en cada uno de los reactores. Por ejemplo, cuando un reactor de transesterificación incluye como catalizador sólido un óxido mixto de titanio y niobio y el reactor de desproporción contiene un alcóxido sólido de titanio injertado sobre sílice, añadiendo al reactor una cantidad traza de compuesto organometálico soluble, como óxido de titanio, se puede prolongar el tiempo del ciclo de los dos tipos de catalizadores sólidos.

Si se desea, el compuesto organometálico soluble puede ser recuperado y reciclado. En algunas realizaciones, puede no ser económico recuperar de la corriente efluente del reactor el metal activo para reciclarlo. Cuando se recupera, el componente de metal activo presente en la corriente efluente del reactor puede ser recuperado de la corriente de compuestos pesados del fondo en forma de material sólido y convertido en un compuesto organometálico soluble, que puede ser reciclado al reactor, como por reacción del material sólido recuperado con un carbonato orgánico o con una mezcla de carbonato orgánico con un alcohol a una temperatura elevada. El compuesto organometálico recuperado puede ser, por ejemplo, un alcóxido metálico, un carbonato alcoxialquilo y un metal (sal metálica de un monoéster del ácido carbónico) o una mezcla de estos.

La mayor vida útil del catalizador sólido de la alcoholisis así conseguida puede originar procesos con el catalizador sólido comerciales viables para la producción de carbonatos orgánicos, como procesos de alcoholisis y/o transesterificación. Se pueden conseguir ahorros significativos debido al mayor tiempo del ciclo del catalizador y a menores requisitos de separación (menores operaciones unitarias, que originan ahorros potenciales de capital y de costes operativos).

La deposición de polímeros sobre catalizadores sólidos también puede originar pérdida de actividad del catalizador. En tal caso, un catalizador desactivado puede ser regenerado mediante técnicas de despolimerización descritas en la presente memoria y en la publicación de la solicitud de patente de EE.UU. número 2007/oo93672. La despolimerización puede originar pérdida de metal. En el caso de continuar la despolimerización cuando el catalizador heterogéneo no recupera la actividad a un nivel aceptable de su actividad original, el catalizador heterogéneo puede requerir nueva deposición de metal, como mediante técnicas de reactivación del catalizador descritas en la presente memoria.

Cuando haya desactivación del catalizador originada tanto por deposición de polímeros como por lixiviación de metal, la actividad del catalizador puede ser restaurada mediante las técnicas de regeneración y reactivación del catalizador descritas en la presente memoria. La reactivación del catalizador consiste en dos etapas: despolimerización y acondicionamiento de su superficie en la primera etapa y nueva deposición de metal en la segunda etapa. En la primera etapa, se somete a despolimerización el catalizador sólido desactivado para separar polímeros depositados sobre el catalizador sólido y después a acondicionamiento de su superficie mediante secado. En la segunda etapa, se realiza una nueva deposición de metal activo para compensar la pérdida de metal. La reactivación del catalizador desactivado será discutida después con más detalle.

Cuando se considera la reactivación y/o regeneración del catalizador, puede ser beneficioso tener varios reactores en paralelo para permitir una producción en continuo durante los procesos de reactivación y restauración del catalizador.

Como se ha descrito antes, los procesos de alcoholisis, transesterificación y desproporción del catalizador sólido descritos en la presente memoria pueden incluir alimentar los reaccionantes y una cantidad traza de compuestos solubles del metal activo a un reactor que contiene un catalizador sólido y poner en contacto los reaccionantes en presencia del catalizador sólido para alcoholizar, transesterificar y desproporcionar por lo menos una porción de los reaccionantes. Tales procesos de alcoholisis, transesterificación o desproporción pueden incluir, por ejemplo, reacciones para la producción de carbonatos de dialquilo, carbonatos de diarilo, carbonatos de alquilo y arilo, carburantes biodiesel, ésteres orgánicos y carbamatos de N-arilo y alquilo, entre otras reacciones.

Aunque se ha descrito antes en general reacciones relativas a alcoholisis, transesterificación y desproporción, a continuación se detalla la aplicación de tales procesos a la producción de carbonatos orgánicos. Como se ha indicado antes, las publicaciones de las solicitudes de patentes de EE.UU. números 2007/0093672 y 2007/01122214 describen procesos para la producción de carbonatos orgánicos usando catalizadores heterogéneos. Cada uno de estos documentos se incorpora como referencia en la presente memoria.

Producción de carbonatos orgánicos y carbamatos orgánicos

Se puede producir en continuo carbonatos orgánicos o carbamatos orgánicos usando sistemas de un solo reactor o de varios reactores en presencia de un catalizador sólido o de dos catalizadores sólidos diferentes. El catalizador o catalizadores sólidos requieren añadir en la corriente de alimentación al reactor una cantidad traza de un compuesto metálico activo soluble para obtener un mayor tiempo del ciclo del catalizador. Los catalizadores sólidos pueden tener cualquier forma física y pueden incluir diversos compuestos organometálicos inmovilizados sobre soportes porosos y/u óxidos que contienen uno o varios elementos de los grupos II, III, IV, V y VI soportados sobre un soporte poroso adecuado. Los catalizadores pueden ser catalizadores ácidos o catalizadores alcalinos. La cantidad total de metal o componentes metálicos catalíticamente activos sobre el catalizador soportado puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 20% en peso en algunas realizaciones y de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10% en peso en otras realizaciones.

Los reactores usados en las realizaciones descritas en la presente memoria pueden incluir cualesquiera dispositivos físicos o una combinación de dos o más dispositivos. Los reactores pueden tener diversos dispositivos internos para la separación de vapor-líquido y circulación de vapor-líquido.

Añadiendo a la corriente de alimentación una cantidad traza de un compuesto metálico activo soluble, se puede mantener estable la actividad del catalizador durante tiempos del ciclo sorprendentemente largos. Por ejemplo, la adición de cantidades traza de un compuesto metálico activo soluble a corrientes de alimentación a un reactor de lecho fijo para producir mezclas de carbonato de etilo y fenilo y carbonato de difenilo puede originar un tiempo del ciclo de más de 14 meses. Tal comportamiento estable del catalizador puede originar mayor productividad de un producto deseado. En realizaciones que tienen varios reactores en serie, se puede añadir una cantidad traza de componente metálico activo sólo a la corriente alimentada al primer reactor. En el caso de un sistema de varios reactores, se puede añadir a todos los reactores una cantidad traza de un componente metálico activo.

Los componentes metálicos activos pueden incluir un compuesto o mezcla de compuestos que contenga uno o más metales de los grupos II, III, IV, V y VI de la tabla periódica. Ejemplos de metales activos incluyen Mg, Ca, Zn, La, Ac, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Nb, W, Sn, Pb, Sb, etc. El componente metálico activo debe ser soluble en la mezcla de reacción o, por lo menos, formar una emulsión. Las cantidades de metal traza en la corriente de alimentación deben ser suficientemente bajas para que sea económicamente innecesario recuperar metal de la corriente del proceso para ser reciclado, aunque se puede elegir que lo sean.

Si fuera necesario, un catalizador desactivado presente en un reactor puede ser reactivado *in situ* en un tiempo relativamente corto de modo que pueda reemplazar a otro reactor en servicio o ponerse de nuevo en servicio. Por lo tanto, las realizaciones de los procesos descritos en la presente memoria pueden requerir un reactor de reserva, dependiendo de la duración del ciclo del catalizador y de otros factores.

Los procesos descritos en la presente memoria pueden ser particularmente útiles para la producción continua de carbonatos de diarilo, como carbonato de difenilo; carbonatos de alquilo y arilo, como carbonato de etilo y fenilo; o carbonatos de dialquilo, como carbonato de dietilo o carbonato de dimetilo. La reacción para producir carbonato de diarilo se puede realizar en una pluralidad de zonas de reacción, como una primera y una segunda zonas de reacción. La primera zona de reacción sirve para realizar principalmente la transesterificación de un carbonato de dialquilo con un alcohol aromático para producir un carbonato de alquilo y arilo, aunque también se puede producir una pequeña cantidad de carbonato de diarilo. La segunda zona de reacción sirve para realizar la desproporción de un carbonato de alquilo y arilo para producir carbonato de diarilo y carbonato de dialquilo. La presencia de un catalizador sólido en la segunda zona de reacción no es necesaria, aunque se puede elegir usar un catalizador sólido.

Se pueden producir carbonatos de dialquilo, como DMC o DEC, realizando la transesterificación de un carbonato cíclico, como carbonato de propileno o carbonato de etileno, con metanol o etanol de una manera similar. Las reacciones que producen carbonato de diarilo y carbonato de dialquilo se realizan en un sistema de varios reactores con unidades de separación de material para recuperar productos de las mezclas de reacción. Los reaccionantes y productos intermedios que no han reaccionado pueden ser recuperados para su reciclado o pueden ser terminados realizando una segunda desproporción o una segunda transesterificación. El fenol que no ha reaccionado presente en la mezcla líquida de reacción de la zona de transesterificación puede ser separado antes de realizar la desproporción de carbonato de alquilo y fenilo o después de realizar la desproporción. Adicionalmente, hay diversas opciones para purgar el alquil fenil éter producido como subproducto del sistema de reacción. La disposición apropiada de reactores con unidades de separación de material está dentro de los conocimientos de los expertos ordinarios en la técnica.

Las reacciones se realizan preferiblemente en forma de sistema de fases mixto, en el que los reaccionantes y productos son líquido y vapor, para desplazar el equilibrio hacia la dirección deseada. Alternativamente, se puede

realizar una reacción en fase líquida, como cuando hay poca o ninguna ventaja en desplazar el equilibrio de la reacción hacia productos con puntos de ebullición más altos que un intervalo preferido de temperaturas para realizar la reacción.

5 Las realizaciones descritas en la presente memoria también pueden ser útiles para producir carbonatos orgánicos, como carbonato de etilo y fenilo, carbonato de metilo y fenilo y carbonato de difenilo, realizando la transesterificación de carbonatos de dialquilo, como carbonato de dietilo o carbonato de dimetilo, con fenol, y desproporción de un carbonato de alquilo y arilo, como carbonato de etilo y fenilo o carbonato de metilo y fenilo, para producir carbonato de difenilo.

10 Las realizaciones descritas en la presente memoria también son útiles para producir carbonatos de dialquilo, como carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo, por transesterificación de un carbonato cíclico con un alcohol. En otras realizaciones para la producción de carbonatos de dialquilo, estos se pueden producir por alcoholisis de urea con un alcohol en presencia de un catalizador sólido. Por ejemplo, en la patente de EE.UU. número 7.074.951 se describe la producción de carbonato de alquilo usando como catalizador homogéneo un complejo orgánico de estaño en presencia de un disolvente de punto de ebullición alto que contiene átomos donantes de electrones, Este proceso se puede realizar sobre un catalizador sólido según realizaciones descritas en la presente memoria. También se pueden producir ventajosamente diversos carbamatos orgánicos por reacción de un carbonato de dialquilo con una amina aromática en presencia de un catalizador sólido según realizaciones descritas en la presente memoria.

20 Para realizar las reacciones descritas en la presente memoria se puede usar cualquier tipo de reactores. Ejemplos de reactores adecuados para realizar las reacciones que implican carbonatos orgánicos o carbamatos orgánicos pueden incluir reactores de columna de destilación, reactores de columna de destilación de pared dividida, reactores tubulares tradicionales de lecho fijo, reactores de columna de burbujeo, reactores con el catalizador en suspensión equipados con o sin columna de destilación, reactores de flujo por impulsos, columnas de destilación catalítica en las que catalizadores sólidos en suspensión descienden por la columna o cualquier combinación de estos reactores.

25 Los sistemas de varios reactores útiles en realizaciones descritas en la presente memoria pueden incluir varios reactores en serie o varios reactores en paralelo para la primera zona de reacción. Si se produce un producto a partir de reaccionantes a través de un producto intermedio, como un carbonato de alquilo y arilo, la primera zona de reacción puede servir para producir el producto intermedio, aunque en la primera zona de reacción se puede producir simultáneamente una cantidad menor de producto final de la reacción.

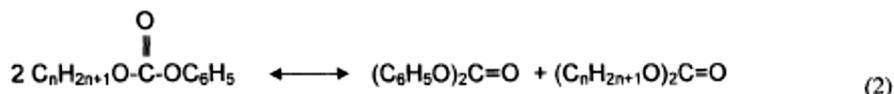
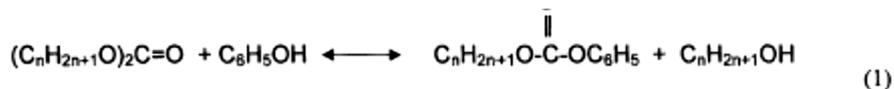
30 La corriente del proceso procedente de la primera zona de reacción, después de destilar cualquier alcohol y carbonato de alquilo, entra en la segunda zona de reacción, en donde se produce carbonato de diarilo junto con carbonato de dialquilo como subproducto. Mientras se destila producto de reacción más ligero procedente de la zona de reacción catalítica, se puede realizar simultáneamente la transesterificación, desplazándose el equilibrio de la reacción hacia la reacción siguiente.

35 Las reacciones que producen carbonatos orgánicos o carbamatos orgánicos se realizan típicamente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 104 a aproximadamente 260°C en algunas realizaciones y de aproximadamente 121 a aproximadamente 232°C en otras realizaciones. La presión de la reacción depende de los puntos de ebullición de los reaccionantes y productos, tipo de reactor usado y de si existe una fase líquida o una fase dual (vapor/líquido) en la zona de reacción. En general las presiones del reactor pueden estar en el intervalo de presión inferior a la atmosférica a aproximadamente 22 bares en algunas realizaciones y de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 17 bares en otras realizaciones. En una clase de realizaciones, las reacciones se pueden realizar usando un disolvente adecuado que no interfiera con la separación de productos de la reacción.

45 En realizaciones seleccionadas, las realizaciones descritas en la presente memoria son particularmente útiles para la producción continua de carbonatos de diarilo a partir de un carbonato de dialquilo y un compuesto hidroxílico aromático, como la producción de carbonato de difenilo (DPC) a partir de un carbonato de dialquilo y fenol. Una ruta para producir DPC es la reacción de carbonato de dietilo (DEC) con fenol en presencia de uno o más catalizadores sólidos. Las ventajas de producir DPC usando DEC pueden incluir ahorro de energía y de material para la construcción de una planta porque no se necesita separación de materiales de un azeótropo. Todos los materiales necesitan energía para producirlos. Así, por el ahorro de materiales de construcción y energía se considera que el proceso es "verde". Por el contrario, el proceso actual comercial de producir DPC sin fosgeno usa DMC como una de las materias primas. El DMC y metanol tienen que ser separados de una corriente del proceso que forma un azeótropo por destilación extractiva con un disolvente. Las unidades operativas de destilación extractiva son de consumo intensivo de energía. Aunque es posible la producción de DPC a través de DMC, se puede preferir usar DEC debido al ahorro de energía y material.

50 Las realizaciones descritas en la presente memoria también pueden ser útiles para producir carbonatos de dialquilo por transesterificación de un carbonato cíclico con un alcohol, como metanol o etanol.

55 La producción de DPC a partir de un carbonato de dialquilo y fenol implica dos etapas de reacción, transesterificación en una primera zona de reacción, seguida de desproporción en una segunda zona de reacción. Las reacciones pueden ser ilustradas como sigue:



pudiendo ilustrarse la reacción neta como sigue:



5 La reacción (1) es la transesterificación de un carbonato de dialquilo con fenol para producir carbonato de alquilo y fenilo y un alcohol. La reacción (2) implica desproporción del carbonato de alquilo y fenilo para producir carbonato de difenilo y carbonato de dialquilo. Ambas etapas de la reacción son reacciones en equilibrio. Sin embargo, la desproporción es termodinámicamente mucho más favorable que la transesterificación. La transesterificación se realiza principalmente en la primera zona de reacción, que puede incluir un solo reactor o un sistema de varios reactores. La reacción de desproporción se puede realizar después en un sistema de varios reactores. La reacción de desproporción se realiza principalmente en la segunda zona de reacción.

La producción de un carbonato de dialquilo por transesterificación de un carbonato cíclico con un alcohol es también una reacción de equilibrio de dos etapas. Para la transesterificación de un carbonato cíclico con un alcohol se pueden usar catalizadores tanto ácidos como alcalinos.

15 Según realizaciones descritas en la presente memoria, para obtener un tiempo prolongado del ciclo del catalizador se añade a la corriente de alimentación al reactor una cantidad traza de un compuesto metálico soluble. Para la transesterificación de un carbonato cíclico con un alcohol para producir un carbonato de dialquilo y un diol, se puede usar un catalizador sólido ácido o alcalino. También se puede realizar la transesterificación sustituyendo una porción del alcohol por agua. Alternativamente, se puede realizar la transesterificación en la primera etapa, seguida de la reacción de carbonato cíclico no convertido y producto intermedio con una mezcla de agua-alcohol para producir un glicol como producto principal de la reacción en la segunda etapa. La adición de agua incrementa sustancialmente la conversión de carbonato cíclico o la productividad de un diol. Sin embargo, la ventaja de usar agua sólo se consigue en un campo reducido de carbonatos de dialquilo.

Catalizadores útiles para la producción de carbonatos orgánicos y carbamatos orgánicos

25 Como se ha descrito antes, los catalizadores útiles para la producción de carbonatos orgánicos y carbamatos orgánicos pueden incluir catalizadores sólidos soportados que tienen uno o más metales de los grupos II, III, IV, V y VI de la tabla periódica. Un tipo de catalizador útil en realizaciones descritas en la presente memoria incluye un compuesto organometálico o varios compuestos organometálicos de los elementos antes mencionados inmovilizados sobre un soporte poroso. Los soportes porosos útiles en realizaciones descritas en la presente memoria pueden incluir en su superficie grupos funcionales, como grupos hidroxilo, grupos alcoxi, mezclas de grupos hidroxilo y alcoxi, cloro, etc. Ejemplos de soportes pueden incluir sílice, sílice-alúmina, óxido de titanio, óxido de zirconio o materiales zeolíticos, como MCM-41, MCM-48, SBA-15, etc., y materiales compuestos que incluyen un aglutinante y una zeolita.

35 Los soportes alternativos pueden incluir carbono y/o materiales carbonados. El carbono y soportes carbonados pueden tener en su superficie grupos funcionales, como hidroxilo, carbonilo o ambos, para inmovilizar compuestos organometálicos sobre la superficie, como se ha discutido antes. Para preparar catalizadores soportados sobre óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos metálicos, pueden no ser necesarios los grupos funcionales de la superficie, aunque pueden ser útiles en algunas realizaciones. Se pueden preparar soportes carbonados por deshidratación térmica controlada de hidratos de carbono, como madera, cáscara de coco, almidones, celulosa, una mezcla de almidón y celulosa, azúcar, metilcelulosa y materiales similares, a temperaturas elevadas. Los materiales carbonados pueden estar soportados o no soportados. Para preparar material carbonado soportado se pueden depositar hidratos de carbono sobre un soporte poroso soluble, seguido de deshidratación térmica controlada a una temperatura elevada, como una temperatura en el intervalo de aproximadamente 250 a aproximadamente 1.000°C, en una atmósfera inerte o en una atmósfera compuesta de un gas inerte y una cantidad pequeña de oxígeno, vapor de agua o una mezcla de estos. Los soportes para materiales carbonados pueden incluir cualesquiera materiales inorgánicos, como alúmina, titania, sílice, zirconia, caolines naturales y sintéticos, incluidas sílices-alúminas, y otros soportes conocidos en la técnica.

45 En algunas realizaciones, los soportes pueden requerir la separación del agua condensada en los poros antes de poner los compuestos organometálicos en contacto con los soportes para realizar la inmovilización. En la presente memoria el agua condensada sobre un soporte se define como el contenido de agua que puede ser recuperada secando el soporte a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 400°C en una corriente seca de gas o bajo vacío, dependiendo de la composición química del soporte. Los catalizadores sólidos usados en la presente invención se pueden preparar inmovilizando sobre un soporte sólido poroso uno o dos

compuestos organometálicos que tengan sitios activos del catalizador. La inmovilización se puede realizar, por ejemplo, usando técnicas tales como injerto, atadura, adsorción, etc. Por ejemplo, se describen técnicas de preparación de compuestos organometálicos, como alcóxidos de titanio, en la publicación de la solicitud de patente de EE.UU. número 2007/0093672

- 5 Un segundo tipo de catalizadores útiles en realizaciones descritas en la presente memoria incluye un óxido metálico, óxidos metálicos mixtos u oxihidróxidos depositados sobre un soporte poroso. También se describen ejemplos de este tipo de catalizador en la publicación de la solicitud de patente de EE.UU. número 2007/0093672 antes citada.

En el caso de diversos reactores de lecho fijo, los soportes pueden estar en forma de bolas, extrudidos, esferas, gránulos, panal de miel y formas similares, con tamaños en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 mm. Para la preparación de catalizadores a usar en reactores con agitación o material en suspensión también se pueden usar soportes en forma de polvo o microesferas.

La preparación del segundo tipo de catalizadores antes descritos puede no requerir un soporte que tenga en su superficie grupos hidroxilo. Sin embargo, también se pueden usar soportes que contengan en su superficie grupos funcionales, como sílice, material carbonado, alúmina, etc., para preparar catalizadores del tipo de óxidos/hidróxidos metálicos injertando alcóxidos metálicos, como alcóxido de titanio, sobre una sílice, seguido de tratamiento con vapor de agua o hidrólisis y/o secado a una temperatura de aproximadamente 90 a aproximadamente 500°C.

Otro método para preparar catalizadores del tipo de óxidos u oxihidróxidos metálicos incluye depositar sobre un soporte una sal de un elemento deseado o una mezcla de sales de dos elementos diferentes y calcinar después a una temperatura de 300 a 1.000°C para descomponer las sales a óxidos metálicos.

20 Bajo las condiciones del proceso, la transesterificación y desproporción en una zona de reacción catalítica se pueden producir simultáneamente cuando se incrementa la concentración de un carbonato de alquilo y arilo en el medio de reacción. También se producen simultáneamente, bajo las condiciones de la reacción, las dos causas para la desactivación del catalizador antes discutidas, lixiviación y deposición de polímeros. Mientras la deposición de polímeros no origine daño permanente a un catalizador, la lixiviación del componente metálico activo de catalizadores heterogéneos bajo las condiciones de la reacción origina daño permanente al catalizador. A niveles de conversión bajos de la transesterificación o a concentraciones bajas de carbonatos de alquilo y arilo y de diarilo, la desactivación del catalizador se origina principalmente por disolución de componentes metálicos activos de un catalizador sólido en el medio de reacción. En otras palabras, la causa de desactivación permanente de un catalizador bajo todas las condiciones de la reacción es lixiviación del metal.

30 Cuando se incrementa la conversión de la transesterificación, la deposición de polímeros sobre el catalizador origina una desactivación más rápida del catalizador. La deposición de polímeros es principalmente el resultado de reacciones secundarias no deseadas de carbonatos de alquilo y arilo y de diarilo (y potencialmente cantidades traza de compuestos polihidroxilados aromáticos presentes como impurezas en una alimentación de fenol y producidas por reacciones secundarias no deseadas en cantidades mínimas). Por lo tanto, para producir en continuo carbonato de difenilo a partir de fenol y un carbonato de dialquilo, como carbonato de dietilo o carbonato de dimetilo, en presencia de catalizadores heterogéneos, puede ser necesario regular las desactivaciones del catalizador originadas por (1) deposición de polímeros y (2) disolución/lixiviación de componentes metálicos activos del catalizador. La deposición de polímeros puede ser regulada controlando la conversión y concentración de carbonatos aromáticos, o ambas cosas, en la zona catalítica de reacción, como se ha mencionado antes, y mediante reactivación del catalizador, como se describe en la publicación de la solicitud de patente de EE.UU. número 2007/0093672 antes citada. La lixiviación se regula añadiendo una cantidad traza de un compuesto organometálico soluble, como se ha descrito antes.

La inmovilización (por ejemplo, injerto, atadura, adsorción) de compuestos organometálicos sobre un soporte, como sílice o material carbonado para la alcoholisis y/o transesterificación de un carbonato de dialquilo con fenol se puede realizar en una sola etapa de la zona de reacción o en varias etapas de la zona de reacción. Ejemplos de metales activos incluyen Mg, Ca, Zn, La, Ac, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Sn, Pb, Sb, etc. En diversas realizaciones, se incluyen alcóxidos de estaño, alcóxidos de alquilestaño, óxidos de alquilestaño, hidróxidos de alquilestaño, dicloruro de dialquilestaño, tricloruro de alquilestaño, óxidos de alquilestaño, hidróxidos de alquilestaño, dicloruro de dialquilestaño, tricloruro de alquilestaño y mezclas de estas especies, así como oxialcóxidos metálicos $[(RO)_nMO]$ y alcoxi-hidróxidos metálicos $[(RO)_nM(OH)_x]$ u oligómeros de estos oxialcóxidos y alcoxi-hidróxidos en donde M es un elemento de los grupos IV, V o VI, $n = 2, 3$ o 4 , $x = 0, 1, 2$ o 3 , y $n + x = 4, 5$ o 6 . En realizaciones seleccionadas, el compuesto organometálico puede ser uno o más de un alcóxido o fenóxido de titanio, titanato de alquilo y arilo, una sal de titanio de un monoéster del ácido carbónico. Se debe entender que los alcóxidos metálicos incluyen monómeros, diversos oligómeros o una mezcla de diversas especies monómeras u oligómeras, dependiendo de la longitud de la cadena de carbono y estructura del grupo alquilo del alcóxido o arilóxido [véase, por ejemplo, *Coord. Chem. Rev.*, 2 (1967), 299-318; *J. Chem. Soc.*, 3.977 (1955)].

Como se ha descrito en la presente memoria, los alcóxidos de un metal de transición incluyen todas las especies de monómeros y diversos oligómeros. Por ejemplo, mientras que el etóxido de titanio $[Ti(OEt)_4]$ existe principalmente como trímero en etanol o benceno hirviendo, los alcóxidos de titanio impedidos estéricamente, como isopropóxido de titanio, son monómeros en soluciones hirvientes de hidrocarburos. Por ejemplo, se cree que en solución hirviendo de

tolueno el isopropóxido de titanio existe principalmente como monómero.

Los soportes porosos usados en diversas realizaciones descritas en la presente memoria pueden tener en su superficie grupos hidroxilo, grupos alcoxi o ambos grupos. Para preparar el soporte poroso, se pueden tratar soportes porosos del tipo de óxidos metálicos, como óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de molibdeno y óxido de vanadio, con una corriente que contenga uno o más de un alcohol, un carbonato orgánico, como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, etc., a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 130 a aproximadamente 400°C en algunas realizaciones y de 150 a 350°C en otras realizaciones, en fase de vapor, en fase líquida o en un sistema de vapor-líquido. La corriente puede contener agua en una proporción de 0 a aproximadamente 20% en peso en algunas realizaciones, de 0 a aproximadamente 10% en otras realizaciones y de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 5% en peso en otras realizaciones. Como el agua es poco soluble en DMC y DEC, la corriente debe contener cantidades apropiadas de metanol y/o etanol como disolvente del agua. En algunas realizaciones se puede usar gel de sílice disponible comercialmente que tenga en su superficie grupos hidroxilo. Opcionalmente se puede tratar la sílice con agua líquida, vapor de agua o una mezcla de ambos a una temperatura de aproximadamente 80 a aproximadamente 500°C y secar después a una temperatura de aproximadamente 70 a aproximadamente 800°C en algunas realizaciones y de aproximadamente 80 a aproximadamente 500°C en otras realizaciones.

Como se ha descrito antes, también se pueden usar siloxano o compuestos de siloxano de los metales de transición para preparar catalizadores sólidos inmovilizados sobre soportes porosos o catalizadores del tipo de óxidos metálicos. Ejemplos de siloxano y compuestos de siloxano son $(RO)_{n-x}M[-O-Si(O)-R]_x$, $M(O-SiR_3)_n$, $(R_3SiO)_{n-2}MO$, etc., en donde cada R es independientemente un grupo alquilo o arilo, $n = 3, 4$ o 5 , $x = 1$ o 2 , $n + x = 4, 5$ o 6 , y M es el metal de transición de los grupos IV, V o VI antes descrito. Otros compuestos de silicio-metal están dentro del alcance de realizaciones descritas en la presente memoria siempre que su inmovilización origine actividad catalítica de los catalizadores sólidos. También como compuestos organometálicos solubles se pueden usar siloxano y compuestos de siloxano de los metales de transición en las disposiciones de procesos descritos en las publicaciones 2007/0093672 y 2007/0112214, así como reactores de columna de destilación reactiva. También diversos heterosiloxanos oligoméricos y poliméricos de los metales de transición se pueden usar para preparar catalizadores sólidos inmovilizados o se pueden usar como compuestos organometálicos solubles en diversas realizaciones. Como se ha descrito antes, la desproporción de EPC o MPC a DPC y DEC o DMC se puede realizar en ausencia de un catalizador sólido en la segunda zona de reacción y especies catalíticas activas útiles incluyen siloxano o compuestos de siloxano de un metal de transición, como Ti.

Los óxidos y alcóxidos metálicos de siloxanos pueden incluir diversos oligómeros. Se pueden encontrar diversos oligómeros en las publicaciones de Bradley [D. C. Bradley, Coord. Ghem. Rev. 2 (1967), pág. 299-318, J. Chem. Soc. (1955), 3.977]- Se puede elegir añadir una cantidad traza de estos compuestos en la alimentación a la zona de reacción para obtener actividad catalítica.

Cuando se realiza desproporción de carbonatos de alquilo y arilo para producir carbonato de diarilo y carbonato de dialquilo en la segunda zona de reacción en presencia de un catalizador homogéneo, éste puede ser una mezcla de titanatos de alquilo y arilo, sales de titanio de monoésteres del ácido carbónico y los compuestos de siloxano antes mencionados. Se entiende que los catalizadores homogéneos pueden originarse de los catalizadores sólidos y catalizadores solubles usados en la zona de transesterificación.

Puesto que diversos compuestos organometálicos descritos en la presente memoria son sensibles a la humedad presente en la corriente de alimentación, es importante controlar el contenido de agua en la corriente de alimentación a la zona de reacción. En algunas realizaciones el contenido de humedad de la corriente de alimentación es menos de aproximadamente 700 ppm y en otras realizaciones menos de aproximadamente 600 ppm.

El alcóxido metálico sólido usado como catalizador inmovilizado sobre un soporte se puede preparar mediante técnicas *in situ* dentro del reactor o se puede preparar fuera del reactor. Para la preparación *in situ*, se coloca en un reactor una cantidad predeterminada de un soporte adecuado y después se seca a una temperatura apropiada para separar por lo menos una porción del agua condensada. Después se pone el soporte en contacto con una solución que contenga un alcóxido metálico soluble o alcóxidos mixtos de un metal o metales de transición a una temperatura en el intervalo de temperatura aproximadamente ambiente a aproximadamente 260°C y de aproximadamente 37 a aproximadamente 204°C en otras realizaciones. El contacto se puede realizar durante un período de tiempo de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 24 horas en algunas realizaciones y de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 15 horas en otras realizaciones y puede depender de la temperatura y concentración del componente metálico activo en la solución. Después de drenar del reactor el exceso de solución de alcóxido metálico, el catalizador se puede lavar con un disolvente (usualmente el mismo disolvente usado para preparar la solución de alcóxido metálico) antes de usarlo en reacciones de desproporción o transesterificación. El disolvente puede ser un alcohol, un éter, un hidrocarburo, una mezcla de hidrocarburos y un alcohol o una mezcla de un carbonato de dialquilo y fenol o un alcohol o mezclas de todos estos compuestos.

Alternativamente, como catalizadores también se pueden usar según realizaciones descritas en la presente memoria un óxido metálico, óxidos o hidróxidos mixtos de varios metales, en donde el metal es uno o más de elementos de los grupos II, III, IV, V y VI de la tabla periódica. En la técnica se conocen óxidos metálicos a usar como catalizadores. Por ejemplo, según P. Ingo et al., Appl- Catal. A: General 178 (1999), 97-109, se puede preparar un catalizador del

tipo de óxido de titanio soportado sobre sílice injertando isoperóxido de titanio y después calentando con vapor de agua/calcinando, teniendo el catalizador soportado una superficie original de sílice intensamente modificada que origina un catalizador diferente de los obtenidos por impregnación y precipitación conjunta.

5 Para preparar catalizadores soportados del tipo de hidróxidos u oxihidróxidos de un metal o de varios metales, como se ha descrito antes, se pueden hidrolizar los alcóxidos metálicos injertados y secar después a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 110°C. En algunas realizaciones puede no ser necesario el secado.

10 Antes de realizar reacciones que produzcan carbonatos orgánicos se puede realizar un acondicionamiento previo de los catalizadores no soportados del tipo de óxidos metálicos. El acondicionamiento previo se realiza poniendo en contacto el catalizador poroso del tipo de óxido metálico, como óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de molibdeno u óxido de vanadio, con una corriente que contenga un carbonato orgánico, como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, etc., a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 125 a aproximadamente 450°C en algunas realizaciones y de aproximadamente 150 a aproximadamente 350°C en otras realizaciones, donde el carbonato orgánico puede estar en fase de vapor, en fase líquida o en una fase mixta. El acondicionamiento previo se puede
15 realizar durante un período de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 50 horas en algunas realizaciones y de aproximadamente 4 minutos a aproximadamente 24 horas en otras realizaciones. La corriente que contiene un carbonato orgánico puede incluir agua y un alcohol, donde el agua puede estar presente en una cantidad desde mayor que 0 hasta aproximadamente 10% en peso en algunas realizaciones y de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 4% en peso en otras realizaciones. La selectividad del catalizador puede ser mejorada por el
20 acondicionamiento previo. Después del acondicionamiento previo, el catalizador del tipo de óxido metálico se puede secar a una temperatura de aproximadamente 80 a aproximadamente 300°C en una corriente de gas inerte durante un período de tiempo de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 6 horas.

25 Para la transesterificación de un carbonato cíclico con un alcohol se pueden usar como catalizador dos tipos de óxidos metálicos mixtos. El primer tipo de óxidos metálicos mixtos puede incluir uno o más elementos de los grupos III, IV, V y VI de la tabla periódica soportados sobre un soporte. El segundo tipo de óxidos mixtos incluye catalizador sólido básico que contiene uno o más elementos del grupo II de la tabla periódica y lantánidos o actínidos sobre un soporte. Opcionalmente se puede usar un hidróxido de amonio cuaternario injertado o ligado sobre un soporte de sílice. Usualmente los catalizadores del tipo de óxidos metálicos están soportados sobre alúmina o sílice o preparados en forma de un óxido mixto o de una solución ácida. Los elementos útiles para el segundo tipo de catalizadores sólidos
30 pueden incluir Mg, Ca, Zn, La, etc.

Los componentes metálicos activos del segundo tipo de catalizadores también pueden ser lixiviados bajo las condiciones de la transesterificación, originando desactivación del catalizador. De hecho, se ha descubierto que también pueden ser lixiviados soportes de sílice, a una velocidad sólo mucho menor que componentes activos de metales del grupo II. Puesto que metales alcalinos presentes como impurezas sobre un soporte de sílice pueden
35 incrementar la disolución de sílice en el medio de reacción, es muy deseable un mínimo de metales alcalino presentes como impurezas en el soporte de sílice. Añadiendo una cantidad traza de compuestos organometálicos en la corriente de alimentación se puede alargar el tiempo del ciclo del catalizador en reactores de lecho fijo. Ejemplos de tales compuestos solubles incluyen 2-metoxietóxido de zinc, 2-metoxietóxido cálcico, 2-etohipropóxido de zinc, alcoxilquilcarbonato de zinc, 2-metoxipropóxido cálcico, 2-metoxietóxido magnésico, 2-metoxipropóxido magnésico,
40 etóxido magnésico, butóxido magnésico, alcoxilquilcarbonato magnésico, alcóxido de lantano, alcoxilquilcarbonato de lantano y glicéridos de propileno, Mg, Ca y Zn, entre otros. También se puede usar una mezcla de estos compuestos.

Se pueden obtener compuestos solubles de Ca, Mg, Zn y La por reacción de óxidos o hidróxidos de estos metales con un alcohol, un carbonato orgánico o una mezcla de un carbonato orgánico y un alcohol a una temperatura de
45 aproximadamente 105 a aproximadamente 260°C en algunas realizaciones y de aproximadamente 149 a aproximadamente 227°C en otras realizaciones, en un sistema de fase líquida o fase mixta (líquida y vapor). Las soluciones preparadas de esta manera pueden ser útiles para añadir cantidades traza de estos metales a la corriente de alimentación a un reactor para obtener un tiempo largo del ciclo. La cantidad total de metal activo o componentes metálicos activos en un catalizador sólido del tipo de alcóxido metálico, hidróxido metálico u óxido metálico puede
50 estar en el intervalo de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 20% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 12% en peso.

Duración mejorada y vida útil del ciclo del catalizador

Los catalizadores sólidos descritos en la presente memoria pueden tener duraciones largas del ciclo y pueden experimentar muchas veces regeneración y reactivación del catalizador, que originan tiempos de servicio largos del
55 catalizador. Las técnicas de alargar la duración del ciclo del catalizador y reactivación del catalizador descritas en la presente memoria hacen a los catalizadores típicamente interesantes con fines de laboratorio útiles en la producción comercial de diversos carbonatos orgánicos. Se supone que empezando con catalizadores soportados del tipo de óxidos metálicos o catalizadores del tipo de alcóxidos metálicos inmovilizados sobre sílice, en estado estacionario, los catalizadores activos son especies de compuestos organometálicos inmovilizados sobre sílice. Para ilustrar el
60 beneficio de añadir una cantidad traza de metal activo en la alimentación, se realizaron diversos experimentos que se

describirán con más detalle más adelante. Brevemente, en un experimento, se regeneró óxido de titanio usado como catalizador (6% en peso de Ti) soportado sobre un gel de sílice por despolimerización después de aproximadamente 350 horas de servicio y recuperó menos de la mitad de su actividad original en la transesterificación de carbonato de dietilo con fenol. Se descubrió que más de la mitad del Ti había sido lixiviado del catalizador en el medio de reacción durante el tiempo de servicio. En otro experimento, un catalizador del tipo de butóxido de titanio (4% en peso de Ti) injertado sobre un gel de sílice perdió más de 90% de Ti después de sólo 171 horas de servicio en la desproporción de carbonato de etilo y fenilo. Después de 173 horas de servicio, otro catalizador del tipo de -óxido de titanio (5,7% en peso de Ti) soportado sobre gel de sílice, usado para la transesterificación de carbonato de propileno con etanol para producir carbonato de dietilo y propilenglicol, perdió 35% del Ti presente sobre el catalizador. Por estos descubrimientos, es muy evidente que óxido de titanio soportado y alcóxido de titanio injertado, usados como catalizadores, son inadecuados en reactores comerciales usados para la producción continua de carbonatos orgánicos, como carbonato de dialquilo, carbonato de fenilo y alquilo y carbonato de diarilo, debido a la desactivación permanente del catalizador en un tiempo corto de servicio. Parece que carbonatos orgánicos y/o mezclas de reacción son lo suficientemente reactivos para originar la formación lenta de compuestos organometálicos solubles en el medio de reacción por reacción con catalizadores sólidos.

También se ha documentado que corrientes de vapor de DMC y DEC pueden reaccionar con sílice u óxido de titanio para formar ortosilicato de tetraalquilo y tetraalcóxido de titanio a una temperatura mayor que 350°C. Las reacciones de DMC y DEC con sílice resultan más fáciles en presencia de una cantidad catalítica de metal alcalino sobre sílice. Por lo tanto, fue necesario descubrir una técnica para la reactivación de catalizadores simples y un método para mantener constante sobre la superficie del catalizador concentraciones de componentes metálicos activos durante un del ciclo suficientemente largo para ser aceptables en reactores comerciales.

La regeneración de catalizadores por despolimerización y nueva deposición de metales resuelve problemas asociados con deposición de polímeros. Sin embargo, la regeneración por despolimerización no resuelve los problemas asociados con lixiviación continua de metales activos de catalizadores heterogéneos bajo las condiciones de reacción. Se debe regular la pérdida continua de metal activo en catalizadores heterogéneos para obtener un tiempo largo del ciclo del catalizador que sea adecuado para reactores a escala comercial. Se descubrió que el efecto de lixiviar metal de catalizadores heterogéneos podría ser neutralizado añadiendo cantidades traza de compuestos metálicos activos en la(s) corriente(s) de alimentación al primer reactor en el caso de un sistema de varios reactores en serie. Añadiendo una cantidad traza de compuesto metálico activo, se compensan o casi compensan la lixiviación y nueva deposición de metal., manteniéndose eficazmente un número constante de sitios activos en los catalizadores sólidos, originándose una actividad constante del catalizador durante un tiempo largo del ciclo del catalizador. Se entiende que el compuesto metálico soluble que se lixivia del catalizador sólido en el primer reactor es una mezcla de diversas especies de compuestos metálicos. Las especies de compuestos metálicos en la mezcla no son necesariamente idénticas a las especies de compuestos metálicos que entran en el primer reactor. La lixiviación y nueva deposición de metal en el segundo reactor se compensa de manera similar. En sistemas de varios reactores en paralelo, puede ser necesario añadir una cantidad traza de compuesto metálico activo a todas las corrientes de alimentación a la primera zona de reacción primaria. Por lo tanto, la reactivación del catalizador (despolimerización *in situ*, acondicionamiento de la superficie y nueva deposición de metal) y adición de una cantidad traza de metal activo, seguida de nueva deposición de metal puede compensar la lixiviación de metal y deposición de polímeros. La reactivación del catalizador se puede realizar en dos etapas: (1) despolimerización / acondicionamiento de la superficie del catalizador y (2) nueva deposición de componentes metálicos activos. El acondicionamiento del catalizador es necesario para inmovilizar alcóxido de titanio sobre la superficie del soporte de sílice. Un catalizador inmovilizado nuevo o un catalizador reactivado pierden continuamente su actividad catalítica, originándose un tiempo del ciclo inaceptablemente corto que es inadecuado para reactores comerciales grandes. La pérdida de la actividad original de un catalizador a aproximadamente la mitad para la transesterificación de un carbonato de dialquilo con fenol dura aproximadamente 80-150 horas, que es claramente inadecuado para el funcionamiento continuo de reactores comerciales. Añadiendo cantidades traza de un compuesto soluble de un metal activo y realizando la reactivación de dos etapas, actualmente es posible prolongar la duración del ciclo del catalizador y realizar varias veces la reactivación del catalizador para la producción continua de diversos carbonatos orgánicos.

La despolimerización de un catalizador desactivado se puede realizar poniendo el catalizador en contacto *in situ* con una corriente que contenga un compuesto hidroxilado o una mezcla de compuestos hidroxilados a una temperatura de 102 a 316°C en algunas realizaciones y de 104 a 232°C en otras realizaciones, durante un período de tiempo de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 50 horas en algunas realizaciones y de 30 minutos a 15 horas en otras realizaciones. La despolimerización se puede realizar en fase de vapor, fase líquida, fase mixta, fase líquida seguida de fase de vapor o en orden inverso. Los productos de la despolimerización pueden incluir fenol, alcohol, dióxido de carbono, benceno polihidroxilado, carbonato de dialquilo, carbonato de fenilo y alquilo y compuestos más pesados.

Ejemplos de compuestos hidroxilados a usar para la despolimerización sobre un catalizador son alcoholes (preferiblemente metanol o etanol), agua o una mezcla de estos compuestos. Si se usa carbonato de dimetilo como uno de los materiales de alimentación para producir carbonato de metilo y fenilo y carbonato de difenilo, se puede usar para la despolimerización metanol o una mezcla de agua y metanol. Si se usa carbonato de dietilo como uno de los materiales de alimentación, se puede usar para la despolimerización una mezcla de agua y etanol. También se puede usar una mezcla de metanol y etanol. Cuando se use agua en la despolimerización, el contenido de agua en la mezcla

puede estar en el intervalo de mayor que cero a menor que 100% en peso en algunas realizaciones, de 10 ppm a 15% en peso en otras realizaciones y de 15 ppm a 5% en peso en otras realizaciones. Una mezcla azeotrópica de agua (4% en peso) y etanol es muy eficaz para la despolimerización cuando se use carbonato de dietilo como uno de los materiales de alimentación. En algunas realizaciones, se puede preferir una mezcla de agua y alcohol a agua o alcohol solos, que permite realizar el acondicionamiento de la superficie del catalizador durante la nueva deposición del componente del metal activo. Adicionalmente, una mezcla de agua y un alcohol puede ser más eficaz para la despolimerización y acondicionamiento de la superficie que agua o alcohol solos.

También se puede usar en la despolimerización un disolvente. Los disolventes útiles pueden incluir benceno, tolueno, xilenos, pentano, hexano, octano, decano, tetrahidrofurano, éter, etc. o mezclas de dichos disolventes. La concentración de disolvente en una mezcla de despolimerización puede estar en el intervalo de 0 a aproximadamente 90% en peso.

El catalizador despolimerizado se puede secar para separar el exceso de agua presente en el catalizador y controlar el número de grupos hidroxilo presentes en la superficie, antes de la nueva deposición de componente de metal activo. El secado *in situ* se puede realizar a una temperatura de aproximadamente 49 a aproximadamente 427°C en algunas realizaciones y de 65 a 316 en otras realizaciones, en una corriente de gas inerte, durante un período de tiempo de 15 minutos a 40 horas a presión ambiente o presión inferior a la atmosférica, antes de realizar la nueva deposición de componente de metal activo. Un acondicionamiento previo impropio de la superficie del catalizador puede originar una recuperación solo parcial de la actividad del catalizador. La técnica de despolimerización descrita en la presente memoria se puede usar en cualquier proceso para la producción de carbonatos aromáticos o cualquier reacción en que estén implicados carbonatos orgánicos como reaccionantes, productos o ambos.

La técnica de despolimerización descrita también puede ser útil para reacciones que produzcan carbonatos orgánicos en presencia de un catalizador homogéneo. Para la regeneración de un sistema de catalizador homogéneo, la solución de alcohol debe estar completamente seca, de modo que el contenido de agua no exceda de aproximadamente 0,01% en peso. Por lo tanto, la técnica de regeneración descrita en la presente memoria puede ser útil para cualquier proceso que produzca carbonatos orgánicos.

La corriente que sale de un reactor durante la despolimerización puede contener una cantidad traza de componente de un metal activo, dependiendo de cómo se realice la despolimerización. Esta corriente también puede contener, como productos mayoritarios de la despolimerización, fenol, DEC, cantidades pequeñas de fenetol, EPC y compuestos más pesados. Si se desea, se puede intentar recuperar de esta corriente componentes útiles, como fenol, etanol, carbonato de alquilo y fenilo y DEC. , .

La nueva deposición de componente de metal activo sobre un soporte despolimerizado y de superficie acondicionada se puede realizar de manera similar a la inmovilización de un alcóxido metálico sobre un soporte, como se ha descrito antes. La inmovilización del alcóxido de un metal sobre un soporte se puede realizar en una sola etapa o en varias etapas. Un reactor que contenga catalizador reactivado está ya preparado para entrar de nuevo en servicio.

La adición de cantidades traza de componentes solubles de metal activo de catalizadores en la corriente de alimentación, como se ha descrito antes, puede originar un comportamiento estable del catalizador durante un tiempo prolongado del ciclo. Como ejemplo, la transesterificación de DEC con fenol se realizó en un reactor de flujo ascendente, sin recirculación, de lecho fijo con adición de aproximadamente 45 a aproximadamente 60 ppm en peso de Ti a la corriente de alimentación. Hubo poco indicio de desactivación del catalizador durante más de 14 meses de tiempo continuo en la corriente.

Como se ha descrito en la presente memoria, la adición de una cantidad traza de compuestos de un metal activo puede ser útil para la producción comercial continua de diversos carbonatos o carbamatos orgánicos. Las reacciones que producen carbonatos orgánicos se pueden realizar en un sistema de un solo reactor, varios reactores en serie o varios reactores en paralelo, según dicte el sistema de la reacción específica. Por ejemplo, la reacción se puede realizar en un solo reactor de columna de destilación catalítica o en varios reactores de columna de destilación catalítica en serie, en los que se coloca un catalizador sólido o dos catalizadores sólidos diferentes. Opcionalmente, para producir un carbonato orgánico también se pueden usar varios reactores de suspensión en serie. La adición de una cantidad traza de componente de metal activo a una corriente de alimentación puede ser a sólo el primer reactor de varios reactores en serie. La cantidad deseable de cantidad traza de componente de metal activo en la corriente de alimentación depende del metal activo específico para componentes específicos de la alimentación. En la transesterificación de carbonato de dialquilo con fenol, puede estar en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 400 ppm en algunas realizaciones y de aproximadamente 25 a aproximadamente 200 ppm en otras realizaciones, dependiendo del metal. Por ejemplo, en una corriente de alimentación compuesta de carbonato de dietilo y fenol una cantidad deseable de Ti puede ser de aproximadamente 20 a aproximadamente 150 ppm en peso en algunas realizaciones y de 30 a 100 ppm en peso en otras realizaciones. La cantidad de componente de metal activo en la corriente de alimentación es aproximadamente uno o dos órdenes de magnitud menor que la concentración de catalizador homogéneo en el medio de reacción de técnicas anteriores.

La concentración de Ti presente en la corriente que sale del reactor está usualmente en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 ppm, dependiendo de la concentración de metal activo en la corriente

de alimentación a un reactor. A este nivel, generalmente no es favorable recuperar de la corriente que sale del reactor Ti para ser reciclado, aunque se puede elegir hacerlo. El componente de metal activo presente en la corriente que sale del reactor puede ser recuperado de corrientes de fondos pesados de la columna de recuperación de DPC bruto y convertido en compuesto organometálico soluble para ser reutilizado con carbonato orgánico o con una mezcla de carbonato orgánico y alcohol a temperatura elevada. El compuesto organometálico recuperado puede ser un alcóxido de un metal, un carbonato de alcoxialquilo y un metal, (sal metálica de un monoéster del ácido carbónico) o una mezcla de estos compuestos.

Para recuperar el componente de metal activo en la corriente del fondo de la columna de recuperación de DPC en forma de material sólido, la corriente residual pesada procedente de la columna de recuperación de DPC puede ser tratada con agua caliente o con una mezcla de agua y vapor de agua para precipitar el componente de metal en forma de sólido. En el caso de catalizadores sólidos que contengan titanio, el titanio sólido precipitado en la fase acuosa se separa del líquido usando métodos convencionales, como filtración o centrifugación. El sólido separado se convierte en material soluble por tratamiento con una corriente líquida que contenga un carbonato de dialquilo o una mezcla de carbonato de dialquilo y un alcohol a una temperatura de 121 a 343°C bajo presión durante un período de 10 minutos a 80 horas en algunas realizaciones y de 20 minutos a 45 horas en otras realizaciones. La presión es suficientemente alta para que el carbonato de dialquilo o una mezcla de alcohol y carbonato de dialquilo pueda existir, al menos parcialmente, en forma líquida en un reactor, como un autoclave, un reactor, etc. Opcionalmente, la corriente líquida puede contener un disolvente inerte, como benceno, tolueno, hexano, heptano, éter, etc. Ejemplos de corriente líquida son mezclas de etanol y DEC o metanol y DMC. El contenido de carbonato de dialquilo en una mezcla de un alcohol y carbonato de dialquilo puede estar en el intervalo de 0,1 a menos de 100% en peso.

Las reacciones que producen carbonatos o carbamatos orgánicos se pueden realizar en un solo reactor o en varios reactores en serie en diversas disposiciones de los reactores con columnas de destilación dispuestas adecuadamente para la separación de productos de la reacción a un coste eficaz y para el reciclado de reaccionantes que no hayan reaccionado. Alternativamente, las reacciones se pueden realizar en un solo reactor o en varios reactores en paralelo. Los expertos en la técnica pueden concebir otras diversas disposiciones de reactores y columnas de destilación.

Una reacción se puede realizar en una sola columna de destilación catalítica, en varias columnas de destilación catalítica en serie, en varios reactores fijos tubulares o de tipo de depósito, en serie o en cualquier combinación de diferentes tipos de reactores. Cuando se usen tres columnas de destilación catalítica para producir DPC, para la transesterificación se coloca un catalizador sólido en los dos primeros reactores en serie. El tercer reactor de la columna de destilación puede contener un catalizador sólido o alternativamente puede no contener ningún catalizador sólido. La desproporción en el tercer catalizador se puede realizar utilizando sólo catalizador soluble homogéneo presente en el medio de reacción-

Las reacciones realizadas en reactores tubulares tradicionales de lecho fijo se pueden realizar en modo de flujo ascendente o de flujo descendente. Las reacciones que produzcan carbonato de alquilo y arilo, como EPC, y carbonato de diario, como DPC, se pueden realizar, por ejemplo, en fase líquida pero también se pueden realizar en un sistema de fase mixta en presencia de uno o más catalizadores sólidos. Los dos reactores en serie para la transesterificación se pueden alternar periódicamente siendo el primer y segundo reactor para prolongar el tiempo del ciclo. El tercer reactor para la desproporción de EPC para producir DPC y DEC puede estar dispuesto en la mitad inferior de la columna de recuperación de fenol, que puede funcionar a presiones menores que la atmosférica. En realizaciones seleccionadas, los procesos descritos en la presente memoria pueden ser útiles para producir carbonato de difenilo realizando la transesterificación de carbonato de dietilo con fenol seguida de desproporción de carbonato de etilo y fenilo.

Una cantidad traza de un compuesto soluble de un metal activo, como titanato de etilo y fenilo o carbonato de etilo y etoxititanio, o una mezcla de alcóxido de titanio y carbonato de alquilo y etoxititanio, por ejemplo, se puede añadir en el medio líquido de reacción alimentado a la primera zona de reacción. Alternativamente, la desproporción se puede realizar en una columna de destilación catalítica en la que se introduce en un punto apropiado de la sección media superior de la columna la corriente de los fondos procedentes de una columna de recuperación de fenol. La desproporción también se puede realizar en una columna de destilación catalítica a la que se introduce directamente la corriente de los fondos procedente de un reactor de transesterificación sin separación de fenol (el fenol puede ser recuperado de la corriente de los fondos procedente de la columna de desproporción de EPC). La primera zona de reacción puede incluir dos columnas de destilación catalítica en serie o dos columnas de destilación catalítica en paralelo para la transesterificación de DEC con fenol. La segunda zona de reacción puede incluir un reactor de columna de destilación catalítica para la desproporción de EPC a DPC y DEC. Se puede elegir DMC en lugar de DEC y MPC en lugar de EPC. Los reactores de columna de destilación catalítica para la primera zona de reacción se pueden cargar con uno o más catalizadores sólidos, como alcóxido de titanio inmovilizado sobre un soporte de sílice u óxido de titanio soportado sobre un soporte de sílice.

En general, hay dos procesos alternativos para la producción continua de carbonato de difenilo que se pueden usar, en el caso en el que se usen más de dos reactores.

En un primer proceso para la producción continua de carbonato de difenilo, en diversas realizaciones puede haber tres a siete reactores de columna de destilación catalítica y en realizaciones seleccionadas tres a cuatro columnas de

destilación catalítica. De estos reactores de columna de destilación catalítica, uno o más pueden funcionar como reactores de reserva para reemplazar el reactor menos activo de los diversos reactores en servicio. De los diversos reactores de columna de destilación, dos a seis reactores se pueden usar para producir principalmente EPC. Los restantes reactores de columna de destilación catalítica pueden funcionar como segunda zona de reacción, en la que se produce la desproporción de EPC a DPC y DEC. DEC y por lo menos una porción del fenol presentes en la corriente procedente de la primera zona de reacción se separan de la corriente pesada que sale de la primera zona de reacción antes de entrar en la segunda zona de reacción. Alternativamente, se puede retrasar la separación de fenol presente en la corriente pesada que sale de la primera zona de reacción hasta después de la desproporción, dependiendo de la concentración de fenol en esa corriente. Como el catalizador en servicio envejece, se desactiva lentamente la actividad del catalizador. Hay tres opciones diferentes para rotar los diversos reactores en serie en servicio durante la producción de carbonatos aromáticos y reactivación del catalizador:

- (1) rotación cíclica de todos los reactores en orden secuencial después de un tiempo dado de servicio con el reactor más antiguo que deja el servicio de reactivación del catalizador mientras entra en servicio un reactor que tiene catalizador nuevo o reactivado como primer reactor en servicio de los diversos reactores en serie (es decir, reactor nuevo → primer reactor, primer reactor → segundo reactor, segundo reactor → tercer reactor y tercer reactor → reactivación o sustitución del catalizador), u opcionalmente poner en servicio un nuevo reactor como primer reactor de los diversos reactores en serie, cuando el segundo reactor se cambia a primer reactor (secuencia inversa a la presentada antes);
- (2) los reactores se dividen en dos grupos de reactores de la primera zona de reacción y de la segunda zona de reacción, teniendo cada grupo un reactor de reserva para rotación entre servicio y sustitución/reactivación del catalizador;
- (3) poner el reactor menos activo de los diversos reactores en serie fuera de servicio para la reactivación del catalizador, cuando sea necesario, poner en servicio un reactor de reserva (en el que el catalizador ha sido ya reactivado) para sustituir al reactor fuera de servicio

En un proceso alternativo, se usan dos reactores en serie como reactores de la primera zona de reacción. La secuencia de los dos reactores se alterna periódicamente entre ser el primer reactor y el segundo reactor después de un período de tiempo de servicio, por ejemplo, cada 6.000 horas. Esta rotación se repite las veces que sea necesario. No hay reactor de reserva para la segunda zona de reacción. Este tipo de funcionamiento es posible debido a la adición de cantidades traza de compuestos de metal activo al primer reactor de los reactores en serie. El DEC y fenol presentes en la corriente procedente de la primera zona de reacción se separan por destilación y después la corriente remanente se somete a desproporción de EPC para producir DPC en la segunda zona de reacción. Hay dos maneras de realizar la desproporción:

- (1) en el primer método, se realiza la desproporción en presencia de un catalizador sólido en un reactor de lecho fijo, como un reactor de destilación catalítica. Hay un reactor de reserva para la sustitución del reactor en servicio. El catalizador desactivado se somete a la reactivación catalítica antes descrita.
- (2) en el segundo método, se realiza la desproporción en un reactor de destilación catalítica sin catalizador sólido y no hay reactor de reserva. Las especies solubles de metal activo presentes en la corriente que sale de la primera zona de reacción actúan como catalizador homogéneo para la reacción de desproporción.

Se entiende que la columna de destilación catalítica en la que hay o no un catalizador sólido para la segunda zona de reacción, está diseñada de modo que la sección media superior de la columna (sección de recuperación de fenol) funciona principalmente destilando fenol presente en la mezcla de reacción entrante procedente de la primera zona de reacción y la sección media inferior funciona principalmente realizando la desproporción de EPC o MPC. En el diseño de un proceso alternativo, la columna de recuperación de fenol y la columna de destilación catalítica están divididas en dos columnas, aunque se puede producir desproporción en la sección inferior de la columna de recuperación de fenol. Como se ha indicado antes, se puede retrasar la recuperación de fenol hasta después de la desproporción, aunque algo de fenol se puede destilar en la columna de destilación catalítica en forma de corriente de vapor de cabeza junto con DEC. La columna de destilación catalítica para la desproporción puede funcionar a una presión menor que la atmosférica.

La figura 1 es un diagrama de flujos simplificado que ilustra un proceso para la producción continua de DPC con tres columnas de destilación catalítica según realizaciones descritas en la presente memoria. Dos columnas de destilación catalítica en serie funcionan como primera zona de reacción para la transesterificación de DEC con fenol para producir EPC y etanol en presencia de un catalizador sólido y una columna de destilación catalítica funciona como segunda zona de reacción para la desproporción de EPC para producir DPC y DEC.

La figura 1 ilustra un proceso para la producción de DPC a partir de DEC y fenol según realizaciones descritas en la presente memoria. C1 y C2 son columnas de destilación catalítica para realizar la transesterificación, C3 es una columna de recuperación de etanol (columna de purga de fenol), C5 es una columna de destilación catalítica para la desproporción y recuperación de fenol, C6 es una columna de recuperación de EPC y C7 es una columna de recuperación de DPC.

Las columnas C1 y C2 son columnas de destilación catalítica en serie, en las que están colocados dispositivos estructurados de relleno en las zonas de reacción R1 y R2 respectivamente. Los dispositivos de relleno estructurados especialmente contienen un catalizador sólido. Se introducen las corrientes de alimentación 1 y 4 que contienen respectivamente fenol y DEC a una bandeja en la sección superior de las columnas de destilación catalítica C1 y C2, encima de las zonas de reacción catalítica R1 y R2. La relación molar de DEC a fenol en las corrientes de DEC nuevo y fenol nuevo puede ser aproximadamente 1:2. Sin embargo, las relaciones molares de DEC a fenol en las zonas de reacción catalítica R1 y R2 se controlan para que sean de aproximadamente 12:1^a aproximadamente 1:2,5 en algunas realizaciones, de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:2 en otras realizaciones y de aproximadamente 7:1 a aproximadamente 1:1 en otras realizaciones. También se introduce un compuesto organometálico soluble a una bandeja en la sección superior de C1 a través de la tubería 3. Por ejemplo, en el caso de un catalizador sólido que contenga titanio en las zonas de reacción R1 y R2, se puede introducir a la parte superior del reactor C1 de la primera la columna de destilación catalítica una solución que contenga un compuesto soluble de titanio, como $Ti(OEt)_{4-x}(OPh)_x$ (en la que x es 0, 1, 2, 3 o 4), o sales de titanio de monoésteres del ácido carbónico, como carbonatos de etilo y etoxititanio, o mezclas de estos. El disolvente para la solución del catalizador puede ser, por ejemplo, DEC, una solución mixta de DEC y fenol, una solución mixta de DEC y etanol o una solución mixta de DEC, etanol y fenol.

El caudal de la solución del catalizador puede ser controlado de modo que la concentración de titanio en la corriente líquida de alimentación encima del catalizador en el reactor de la primera columna sea de aproximadamente 22 a aproximadamente 100 ppm en peso de metal activo (titanio en el ejemplo de soluciones de catalizador mencionadas en el párrafo anterior) en algunas realizaciones y de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 ppm en peso en otras realizaciones.

Las corrientes de cabeza 6 y 14 de vapor procedentes de las columnas de destilación catalítica C1 y C2 se envían a una columna C3 de recuperación de etanol por la tubería 8. Esta corriente de cabeza también puede contener cantidades menores de subproductos, como dietil éter, dióxido de carbono y una cantidad traza de fenol. El dietil éter y el dióxido de carbono pueden ser separados como corriente 9 de vapor de cabeza, El etanol puede ser recuperado de la columna C3 por una extracción lateral de la columna C3 por la tubería 10. La corriente 11 del fondo puede reciclar DEC desde la columna C3 a los reactores de destilación catalítica C1 y C2 por las tuberías 12 y 13 respectivamente.

La columna C1 puede funcionar de modo que la temperatura de la zona de reacción catalítica R1 esté en el intervalo de aproximadamente 160 a aproximadamente 210°C. La presión de cabeza en la columna C1 puede estar en el intervalo de aproximadamente 2 bares absolutos a aproximadamente 4,8 bares absolutos. La corriente 7 del fondo procedente de la primera columna C1 de destilación catalítica puede ser introducida a la parte superior de la columna C2 de destilación catalítica, que puede funcionar de modo que la temperatura en la zona de reacción catalítica pueda estar en el intervalo de aproximadamente 162 a aproximadamente 216°C y la columna puede funcionar a una presión de cabeza en el intervalo de inferior a la atmosférica (aproximadamente 1 bar), a aproximadamente 4,5 bares. Opcionalmente, se pueden introducir a las columnas C1 y C2 por las tuberías 4a y 4b fracciones de corrientes de reciclado o de DEC nuevo, respectivamente.

La concentración de EPC se incrementa bajando platos en las columnas C1 y C2 de destilación catalítica. Como en los reactores de las columnas C1 y C2 se produce desproporción de EPC a DPC, se incrementa también la concentración de DPC. La corriente 15 del fondo procedente del reactor de la columna de destilación C2 se envía a la columna C4 de recuperación de DEC, donde se recupera DEC en la corriente 16 de vapor de cabeza. La columna C4 puede funcionar a una temperatura de aproximadamente 127 a aproximadamente 204°C a una presión de cabeza de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1,5 bares. La corriente 16 puede ser introducida a la columna C3 de recuperación de etanol para separar DEC y fenol que puedan estar en la corriente 16, donde el DEC y fenol pueden ser reciclados a las columnas C1 y C2 por las tuberías 11, 12 y 13-

La corriente 16 de cabeza procedente de la columna C4 también puede contener DEC y cantidades pequeñas de fenetol, fenol y etanol. Se puede usar una corriente 18 de extracción lateral de la columna C4 como corriente de purga de fenetol, minimizando el aumento de la concentración de fenetol en el sistema.

Las corrientes 17 del fondo de la columna C4 contiene especies de catalizador homogéneo que vienen de las columnas C1 y C2. Las corrientes 17 del fondo pueden ser introducidas en una posición adecuada en la sección superior de la columna de destilación C5. La columna C5 puede ser usada para desproporcionar EPC y opcionalmente puede contener un catalizador heterogéneo en la zona de reacción R3.

La columna C5 puede estar diseñada y funcionar para dos fines: separar fenol en la corriente 17 y el subproducto DEC procedente de la desproporción de EPC como corriente 19 de cabeza, y desproporcionar EPC para formar DPC. La columna C5 funciona de modo que la temperatura de la zona R3 de reacción catalítica homogénea esté en el intervalo de aproximadamente 165 a aproximadamente 210°C y la presión en la cabeza de la columna sea de aproximadamente 0,07 a aproximadamente 0,6 bares.

La corriente 19 de vapor de cabeza procedente de la columna C5 y que contiene DEC y fenol, puede ser reciclada a las columnas C1 y C2 por las corrientes 20 y 21 respectivamente. La corriente 22 de residuos de destilación de la columna C5 (que contiene DPC, EPC no convertido, fenol, fenetol, compuestos pesados y Ti usado como catalizador soluble) se introduce desde la columna C5 a la columna C6 de recuperación de EPC, que puede funcionar a una

temperatura de aproximadamente 168 a aproximadamente 213°C y a presiones menores que la atmosférica en el intervalo de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,55 bares.

5 La corriente 25 de residuos de destilación de la columna de EPC se introduce en la columna C7 de recuperación de DPC como corriente 27 de extracción lateral. La columna C7 de recuperación de DPC funciona bajo un alto vacío (por ejemplo, < 0,03 bares). La corriente de cabeza 26 puede ser combinada con la corriente 23 de cabeza de la columna C6 de EPC y reciclada a la columna c% por la tubería 24.

10 La corriente 28 de residuos de destilación de la columna C7 de recuperación de DPC, que contiene productos pesados y catalizador soluble puede ser recuperada o desechada. Si se desea, cuando por ejemplo se usan, y alimentan al reactor compuestos de titanio como catalizador, se puede recuperar el titanio usado como catalizador soluble [Ti(OEt)₄] o una mezcla de Ti(OEt)₄ y carbonatos de etilo y etoxititanio] para ser reciclado, como se ha descrito antes. Como método de desechar, se puede enviar la corriente 28 a una refinería para recuperar Ti. De la corriente 22 se puede recuperar DPC en trenes alternos de recuperación y purificación, que están dentro de los conocimientos de los expertos ordinarios en la técnica.

15 Alternativamente, como se ha mencionado antes, la desproporción de EPC a DPC y DEC se puede realizar en presencia de un catalizador sólido en la columna C5 de destilación catalítica. Sin embargo, los catalizadores sólidos se desactivan en la columna C5 más rápidamente que catalizadores sólidos en la segunda columna C2 de destilación catalítica, como se ilustra en la figura 1.

20 Como se ha discutido antes, cuando la columna C5 incluye un catalizador sólido, se pueden usar diversas opciones para mantener en funcionamiento cíclico los reactores de columnas de destilación y mantener suficiente actividad catalítica en el proceso. Se deben disponer tuberías y válvulas suficientes, no ilustradas, para permitir el funcionamiento cíclico de los reactores, lo cual está dentro de los conocimientos de los expertos en la técnica.

25 La figura 2 es un diagrama de flujos de un proceso alternativo, en el que números iguales representan partes iguales. Hay un número similar de columnas de destilación catalítica para realizar la transesterificación y desproporción y de columnas de separación de material que en la figura 1. Sin embargo, una fracción de la corriente 19 de cabeza de la columna C5 de destilación catalítica puede ser reciclada a la columna C4 de recuperación de DEC por la tubería 30. El reciclaje por la tubería 30 puede permitir así un método alternativo para purgar fenetol.

30 La figura 3 ilustra el diagrama de flujos de otro proceso alternativo según realizaciones descritas en la presente memoria, similar a las figuras 1 y 2, en el que números iguales representan partes iguales. La primera columna C1 de destilación catalítica funciona de manera más o menos similar que los casos anteriores.(figuras 1 y 2). Sin embargo, el funcionamiento de la segunda columna C2 de destilación catalítica y la columna C4 de recuperación de DEC funcionan de manera diferente que casos anteriores. La columna C2 puede funcionar a una presión mayor y a una presión menor que casos anteriores. La corriente 13 de reciclaje de DEC se introduce en el fondo de la columna C2. Opcionalmente, también se puede introducir una parte de la corriente 4 de DEC nuevo en el fondo de la columna C2. Debido al funcionamiento a una temperatura mayor y a una presión menor, la corriente 15 de residuos de destilación de la columna C2 contiene menos DEC. La corriente 14 de cabeza de la columna C2 contiene fenetol entre otros componentes. La corriente 14 se puede introducir a la columna C4, en la que la corriente 17 de residuos de destilación de la columna C4 es la corriente de purga de fenetol.

40 Se puede preparar DPC extremadamente puro a partir de productos brutos de DPC producidos según realizaciones descritas en la presente memoria. El DPC de alta pureza se puede producir por cristalización fraccionada usando mezclas de hidrocarburos-éter, como mezclas de hexano-dietil éter. En algunas realizaciones, la única impureza detectable distinta del fenol, en el producto purificado de DPC es xantona en una cantidad de hasta aproximadamente 0,5 ppm en peso. El fenol presente en el DPC purificado puede ser una cantidad traza, como de aproximadamente 5 a aproximadamente 17 ppm en peso. Análisis traza de impurezas en el DPC producido según realizaciones descritas en la presente memoria indican que la pureza del DPC obtenido es mucho mayor que la del DPC que se pueda obtener de vendedores comunes de productos químicos de laboratorio.

Ejemplos

50 Con la excepción del ejemplo 1, todas las reacciones de transesterificación de DEC con fenol se realizaron en un reactor de punto de ebullición ascendente del flujo. Por lo tanto, en la zona de reacción catalítica coexisten fases de vapor y líquido. Las dimensiones del primer reactor de lecho fijo fueron 1,3 cm de diámetro por 6,5 cm de longitud. El reactor tenía zonas de calentamiento controladas por separado en la parte superior e inferior. El reactor de lecho fijo estaba contado verticalmente. El volumen de catalizadores sólidos fue 25 ml-.

Experimento comparativo 1

55 Se realizaron experimentos de transesterificación de DEC con fenol en presencia de alcóxido de titanio como catalizador sólido usando un reactor de autoclave de 50 ml con agitación. Se cargó el autoclave con aproximadamente 35 ml de una mezcla de DEC/fenol dada en la tabla 1. Se sumergió el autoclave en un baño de aceite para controlar la temperatura de reacción. Después de realizar la reacción, el autoclave se retiró del baño de aceite y se enfrió con agua fría. No se observó difenil éter en ninguna de las mezclas de reacción. En la tabla 1 se indican los resultados de

las reacciones

Tabla 1

Temperatura (°C)	Presión (bares)	Duración (horas)	Tipo de catalizador	Cantidad de catalizador (ppm en peso)	Relación molar DEC/PhOH	Conversión de fenol (% en moles)	Selectividad de EPC y DPC (% en moles)
174	2,7	2	Etóxido de Ti	4.767	2,32	4,54	62,97
174	2,7	3	Etóxido de Ti	4.767	2,32	15,45	15,24
174	2,7	4	Etóxido de Ti	4.767	2,32	14,93	20,45
174	2,5	2	n-Butóxido de Ti	42	2,35	0,13	91,2
174	2,7	4	n-Butóxido de Ti	42	2,35	3,46	95,01

- 5 Cuando la concentración de Ti en las soluciones de alimentación fue 4.767 ppm en peso, la conversión máxima de fenol después de aproximadamente 3 horas de tiempo de reacción fue aproximadamente 15% con selectividad muy baja (<20,5% en moles) de EPC y DPC. Cuando el tiempo de reacción fue 2 horas, la conversión de fenol fue menor que 5% y la selectividad fue mejor, pero todavía baja (65% en moles). Cuando la concentración del catalizador se redujo a 43 ppm en peso de Ti, la selectividad fue mucho mejor pero la conversión fue baja.

Experimento comparativo 2

- 10 El objetivo de este experimento fue obtener datos experimentales del catalizador homogéneo como referencia para comparar con los resultados de ejemplos según realizaciones descritas en la presente memoria. No había catalizador sólido en el reactor. El espacio de 25 ml para un catalizador sólido en el reactor estaba vacío. Se pasó a través del flujo ascendente del reactor una mezcla de reacción compuesta de 73,3% en peso de DEC y 26,7% en peso de fenol (relación molar DEC/PhOH = 2,19 en moles) que tenía diversas cantidades de $Ti(OEt)_{4-x}(OPh)_x$ ($X = -2$) bajo diversas condiciones de 0 a 76% horas en la corriente y, después, de 1.362 horas en la corriente. La concentración de Ti en la mezcla de reacción varió de 59 a 709 ppm en peso de Ti, como se muestra en la figura 4. El caudal fue 0,5 ml/min durante la mayor parte del ensayo. En la tabla 2 se indica la historia del caudal de alimentación.

Tabla 2

Transesterificación

Tiempo en la corriente (horas)	0—333	333—354	354—426	421—362
Caudal de alimentación (ml/min)	0,5	0,6	0,4	0,5

- 20 Se destiló etanol en la mezcla de productos de la transesterificación y se añadió después DEC para ajustar la relación molar de DEC/PhOH a 21,6 añadiendo DEC para preparar la alimentación a la segunda transesterificación. La alimentación a la segunda transesterificación tenía aproximadamente 3,4% en peso de EPC, aproximadamente 250 ppm en peso de fenol y aproximadamente 300 ppm en peso de DPC, de media. En la tabla 3 se indica la historia de la concentración de catalizador homogéneo en la segunda alimentación de transesterificación.

Tabla 3

Tiempo en la corriente (horas)	768—834	834—930	930—1.026	1.026—1.098	1.098—1.194	1.194—1.266
Ti (ppm en peso)	188	113	174	197	300	220

- 30 Usando esas mezclas de alimentación, se realizó la segunda transesterificación en un tiempo de 768 a 1.266 horas en la corriente. La conversión de fenol mostrada en la figura 4 para este período de tiempo es la conversión total obtenida por la primera y segunda transesterificaciones.

El intervalo de las temperaturas de reacción fue de 174 a 210°C como se indica en la figura 4. El intervalo de la presión

en el reactor fue de aproximadamente 2,9 a aproximadamente 5,5 bares. Todas las reacciones se realizaron bajo condiciones de ebullición. Por lo tanto, la reacción se realizó en un sistema de fase mixta (vapor y líquido). Las temperaturas indicadas en la figura 4 son temperaturas del fondo del reactor.

5 Cuando la concentración del catalizador en la mezcla de reacción es mayor que 118 ppm de Ti, hubo efectos negativos del catalizador sobre la conversión de fenol. La causa de este efecto negativo no está completamente aclarada pero puede ser el efecto de dos grupos etoxi presentes en el catalizador de Ti. También, cuando la concentración de Ti en la alimentación fue mayor que aproximadamente 300 ppm, hubo problemas de atasco en la tubería de salida del reactor debido a precipitación e catalizador de Ti. Por lo tanto, se instaló un par de filtros en línea para resolver los problemas de atasco. Cuando la concentración de Ti fue 50 ppm, el efecto de la temperatura sobre la conversión de fenol fue moderado, lo cual indica baja energía de activación de transesterificación de DEC con fenol. La conversión máxima de fenol en la primera transesterificación fue aproximadamente 11,3% en moles con 337 ppm de Ti a 204°C y 4,5 bares. La máxima conversión de fenol en la segunda transesterificación fue aproximadamente 14,5% en moles a 10 93°C y 2,9 bares con 188 ppm de Ti. El experimento también sugiere menor conversión en la fase líquida de reacción (410°C y 7,9 bares), como se suponía.

15 Experimento 3

Los objetivos de este experimento fueron determinar (1) la técnica de preparación *in situ* de n-butóxido de titanio inmovilizado sobre un soporte de gel de sílice, (2) la técnica para la reactivación del catalizador y (3) el comportamiento de un reactor de lecho fijo y fase doble en la transesterificación. La fase doble de vapor y líquido en la zona de reacción catalítica se creó hirviendo la mezcla de reacción.

20 Se trató 45,74 g de gel de sílice granular (malla +8) con una solución de hidróxido sódico (7,5 g de NaOH en 550 ml de agua) a una temperatura de aproximadamente 42°C durante 7 minutos agitando a temperatura ambiente. Se lavó el gel de sílice, primero con agua y después con agua caliente (a aproximadamente 80°C) para separar cantidades traza de sodio presentes en la sílice. Se secó, bajo purga de nitrógeno, a 125°C durante 2 horas el gel de sílice tratado resultante y después a 300°C durante 2 horas. El soporte de gel de sílice seco tenía 23 ppm en peso de Na. El soporte de gel de sílice tratado tenía las siguientes propiedades: 291 m²/g de BET, 1.052 cm³/g de volumen de poros y 16,3 25 nm de diámetro medio de los poros.

Se cargó en el reactor 25 ml de soporte seco de gel de sílice granular. Se preparó una solución de n-butóxido de titanio disolviendo 27 g de n-butóxido de titanio en 500 ml de tolueno seco. Se colocó en un recipiente la solución de n-butóxido de titanio. Después de circular durante 15 minutos la solución de n-butóxido de titanio a través del flujo ascendente del reactor a 15 ml/min y temperatura ambiente, se calentó el reactor a 168°C a una presión de aproximadamente 5,5 bares. Se continuó la circulación a 168°C durante 4,5 horas y después se enfrió el reactor. Después de drenar del reactor el exceso de solución, el catalizador soportado se lavó durante 1,5 horas con tolueno seco a 4 ml/min (flujo ascendente). El catalizador lavado se secó durante 2 horas a 168°C en 350 cm³/min de gas nitrógeno (flujo ascendente). Se realizó el ensayo de transesterificación de DEC con fenol en el catalizador de n-butóxido de titanio preparado *in situ* resultante inyectado sobre el soporte granular de gel de sílice. 35

Primer ciclo de transesterificación: La transesterificación de DEC con fenol se realizó en presencia del catalizador sólido preparado *in situ* en un reactor de lecho fijo a temperatura de ebullición. Se pasó a través del flujo ascendente del lecho del catalizador sólido una mezcla de DEC y fenol (25,57% en peso de fenol y 74,43% en peso de DEC; relación molar de DEC(PhOH = 2,32) a 168°C, 2,4 bares y a un caudal de alimentación de 0,2 ml/min. Este ensayo constituyó el primer ciclo de transesterificación y los resultados se ilustran en la figura 5. El catalizador alcanzó su actividad máxima (12% de conversión de fenol) en aproximadamente 40 horas en la corriente. Después de aproximadamente 80 horas de tiempo en la corriente, el catalizador perdió la mayor parte de su actividad. Este catalizador desactivado se sometió a una primera reactivación de la forma siguiente: 40

Primera reactivación del catalizador: La reactivación del catalizador comprende dos etapas: despolimerización/acondicionamiento de la superficie del catalizador y nueva deposición de metal titanio activo sobre el catalizador. Después de drenar el reactor, el catalizador se lavó con flujo ascendente tolueno seco (300 ml) a temperatura ambiente y después se drenó del reactor el tolueno. Se disolvió 0,19 g de n-butóxido de titanio en 2 litros de una solución de etanol preparada mezclando 400 ml de etanol en 1.700 ml de tolueno. La solución de titanio se pasó durante 13,5 horas a través del reactor a un caudal ascendente de 2,2 ml/min a 168°C y 12 bares. Después de drenar del reactor el exceso de solución de titanio, se secó el catalizador durante 45 minutos a 168°C a presión ambiente en flujo ascendente de nitrógeno de 200 cm³/min. Se circuló a través del reactor una solución de n-butóxido de titanio (135 g de n-butóxido de titanio en 2 litros de tolueno) a un caudal ascendente de 15 ml/min a temperatura ambiente durante 20 minutos y después a 168°C y 10,7 bares durante 4 horas. Después de enfriar, se drenó del reactor el exceso de solución. El catalizador se lavó el catalizador durante 1,5 horas con un caudal ascendente de 4 ml/min. 45 El catalizador lavado se secó durante 2 horas a 168°C en un caudal ascendente de 300 cm³/min de nitrógeno gaseoso. El catalizador reactivado se usó en un segundo ciclo de transesterificación de la manera siguiente: 50 55

Segundo ciclo de transesterificación: La transesterificación se realizó de manera idéntica al primer ciclo. El resultado se ilustra en la figura 5. El catalizador reactivado no se comportó tan bien como en el primer ciclo y el catalizador se

secó sólo después de aproximadamente 40 horas en la corriente. Después se realizó una segunda reactivación del catalizador de la manera siguiente:

5 Segunda reactivación del catalizador: Después de drenar el reactor, el catalizador se lavó en el reactor con tolueno seco a un caudal ascendente de 10 ml/min de tolueno seco a temperatura ambiente durante 30 minutos y después se drenó del reactor el tolueno. El catalizador se secó en el reactor durante 1 hora a 168°C en un caudal ascendente de 250 cm³/min de nitrógeno gaseoso. Se pasó a través del reactor durante 12,1 horas una solución preparada mezclando 8 ml de agua, 500 ml de etanol y 1.100 ml de tolueno a un caudal ascendente de 2,2 ml/min a 168°C y 12 bares. Después de drenar del reactor el exceso de solución, el catalizador se secó durante 1 hora a 168°C a presión ambiente en un caudal ascendente de 200 cm³/min de nitrógeno. Se circuló a través del reactor una solución de n-butóxido de titanio (135 g de n-butóxido de titanio en 2 litros de tolueno) a un caudal ascendente de 15 ml/min a temperatura ambiente durante 20 minutos y después a 168°C y 10,7 bares durante 6 horas. Después de enfriar, se drenó del reactor el exceso de solución de titanio. El catalizador se lavó durante 1,5 horas con un caudal ascendente de 4 ml/min. El catalizador lavado se secó durante 2 horas a 168°C en un caudal ascendente de 300 cm³/min de nitrógeno gaseoso. El catalizador reactivado se usó en un tercer ciclo de transesterificación de la manera siguiente.

15 Tercer ciclo de transesterificación: La transesterificación se realizó de manera idéntica al primer ciclo. El resultado se ilustra en la figura 5. El catalizador reactivado se comportó tan bien como el catalizador en el primer ciclo. Sin embargo, el catalizador se secó después de aproximadamente 90 horas en la corriente.

20 El catalizador desactivado se sometió en el reactor a dos reactivaciones más bajo condiciones similares y después a dos transesterificaciones más, con resultados idénticos. Después del quinto ciclo de reacciones de transesterificación, se sometió el catalizador a una quinta reactivación de la manera siguiente. A continuación se describe la historia de la tercera a quinta reactivaciones.

25 Tercera reactivación del catalizador: Después de drenar todo el material sobrante del tercer ciclo de transesterificación, el catalizador se lavó en el reactor durante 1 hora con tolueno seco a un caudal ascendente de 10 ml/min a temperatura ambiente y después se drenó del reactor el exceso de tolueno. El catalizador se secó en el reactor durante 1 hora a 157°C en un caudal ascendente de 250 cm³/min de nitrógeno gaseoso. Se pasó a través del reactor durante 12,1 horas una solución preparada mezclando 8 ml de agua, 500 ml de etanol y 1.100 ml de tolueno a un caudal ascendente de 2,2 ml/min a 168°C y 12 bares. Después de drenar del reactor el exceso de solución, el catalizador se secó durante 1 hora a 149°C a presión ambiente en un caudal ascendente de 200 cm³/min de nitrógeno. Se circuló a través del reactor una solución de n-butóxido de titanio (135 g de n-butóxido de titanio en 2 litros de tolueno) a un caudal ascendente de 15 ml/min a temperatura ambiente durante 20 minutos y después a 157°C y 7,2 bares durante 6 horas. Después de enfriar, se drenó del reactor el exceso de solución. El catalizador se lavó durante 1,5 horas con un caudal ascendente de 4 ml/min de tolueno. El catalizador lavado se secó durante 2 horas a 163°C en un caudal ascendente de 300 cm³/min de nitrógeno.

35 El catalizador reactivado se sometió a la cuarta transesterificación- El comportamiento del catalizador reactivado fue similar al del segundo ciclo de transesterificación. En la figura 5 no se ilustra el resultado.

40 Cuarta reactivación del catalizador: Después de drenar todo el material sobrante del cuarto ciclo de transesterificación, el catalizador se lavó en el reactor durante 1 hora con tolueno seco a un caudal ascendente de 10 ml/min a temperatura ambiente y después se drenó del reactor el exceso de tolueno. El catalizador se secó en el reactor durante 1 hora a 157°C en un caudal ascendente de 250 cm³/min de nitrógeno gaseoso. Se pasó a través del reactor durante 12,1 horas una solución preparada mezclando 8 ml de agua, 500 ml de etanol y 1.100 ml de tolueno a un caudal ascendente de 2,2 ml/min a 157°C y 2,7 bares. Después de drenar del reactor el exceso de solución, el catalizador se secó durante 1 hora a 149°C a presión ambiente en un caudal ascendente de 200 cm³/min de nitrógeno. Se circuló a través del reactor una solución de n-butóxido de titanio (135 g de n-butóxido de titanio en 2 litros de tolueno) a un caudal ascendente de 15 ml/min a temperatura ambiente durante 20 minutos y después a 157°C y 7,2 bares durante 6 horas. Después de enfriar, se drenó del reactor el exceso de solución. El catalizador se lavó durante 1,5 horas con un caudal ascendente de 4 ml/min de tolueno. El catalizador lavado se secó durante 2 horas a 163°C en un caudal ascendente de 300 cm³/min de nitrógeno. El catalizador reactivado se usó después en un quinto ciclo de transesterificación. El comportamiento del catalizador fue similar al tercer ciclo de transesterificación. En la figura 5 no se muestra el resultado.

50 Quinta reactivación del catalizador. Después de drenar material del reactor, el catalizador se lavó en el reactor durante 1 hora con un caudal ascendente de 10 ml/min de tolueno seco a temperatura ambiente y después se drenó del reactor el exceso de tolueno. El catalizador se secó en el reactor durante 1 hora a 124°C en un caudal ascendente de 250 cm³/min de nitrógeno gaseoso. Se pasó a través del reactor durante 6 horas agua a un caudal descendente de 0,3 ml/min a 152-154°C y presión ambiente.

55 El catalizador tratado en el reactor con vapor de agua se secó durante 1 hora y 20 minutos a 146-149°C con un caudal descendente de 100 cm³/min de nitrógeno. Se circuló a través del reactor una solución de n-butóxido de titanio (135 g de n-butóxido de titanio en 1.600 ml de tolueno) a un caudal ascendente de 15 ml/min a temperatura ambiente durante 20 minutos y después a 127°C y 3,1 bares durante 6 horas. Después de enfriar, se drenó del reactor el exceso de solución. El catalizador se lavó durante 1,5 horas con un caudal ascendente de 4 ml/min de tolueno. El catalizador

lavado se sometió después a una sexta transesterificación de la manera siguiente.

Sexto ciclo de transesterificación

La transesterificación se realizó de manera idéntica al primer ciclo. En la figura 5 se ilustra el resultado. El catalizador reactivado se comportó tan bien como en el primer ciclo. Interesantemente, el catalizador se desactivó a una velocidad menor.

Los experimentos antes descritos demuestran que es posible reactivar alcóxido de titanio usado como catalizador inmovilizado sobre un soporte de gel de sílice inmovilizado *in situ* sobre un soporte de gel de sílice. Sin embargo, la duración del ciclo del catalizador puede ser demasiado corta para practicar esta tecnología en reactores comerciales grandes para la producción continua de carbonatos aromáticos.

Experimento 4

El objetivo de este experimento fue demostrar la duración prolongada del ciclo del catalizador obtenible añadiendo una cantidad traza (42 ppm en peso de Ti) de un compuesto soluble de Ti (n-butóxido de titanio) en la corriente de alimentación. El catalizador desactivado procedente del sexto ciclo de transesterificación en el experimento 3 se sometió de nuevo a una séptima reactivación del catalizado de la manera siguiente. Después de drenar reactor del catalizador, el catalizador se lavó durante 1 hora en el reactor con un caudal ascendente de 10 ml/min de tolueno seco a temperatura ambiente y después se drenó del reactor el exceso de tolueno. El catalizador se secó en el reactor durante 1 hora a 124°C en una corriente ascendente de 250 cm³/min de nitrógeno gaseoso. Se pasó a través del reactor durante 6 horas una solución mixta de agua (4% en peso) en etanol a un caudal descendente de 1,4 ml/min y presión ambiente. El catalizador se secó en el reactor a 154°C durante 1 hora y 25 minutos con un flujo descendente de nitrógeno gaseoso de 150 cm³/min. Se pasó a través del reactor una solución de n-butóxido de titanio (67,5 g de n-butóxido de titanio en 800 ml de tolueno a un caudal ascendente de 15 ml/min a temperatura ambiente durante 20 minutos y después durante 6 horas a 127°C y 3,4 bares. Después de enfriar, se drenó del reactor el exceso de solución. El catalizador se lavó durante 1,5 horas con una corriente ascendente de 4 ml/min de tolueno. El catalizador lavado se secó durante 2 horas a 138°C en una corriente ascendente de nitrógeno gaseoso de 300 cm³/min. El catalizador reactivado se sometió al séptimo ciclo de transesterificación de la manera siguiente.

El séptimo ciclo de transesterificación se realizó añadiendo una cantidad traza (42 ppm en peso de Ti) de n-butóxido de titanio en la corriente de alimentación bajo diversas condiciones de vacío. En este experimento se usaron dos mezclas de alimentación diferentes. Durante las primeras 593 horas se usó una solución de 19,73% en peso de fenol y 80,27% en peso de DEC (relación molar de DEC/PhOH = 3,24), seguida de una mezcla de 25,83% en peso de fenol y 74,17% en peso de DEC (relación molar de DEC/PhOH = 2,29) durante el resto del ensayo hasta completar 749 horas en la corriente. El n-butóxido de titanio se mezcló con las soluciones de alimentación mezcladas previamente de DEC/PhOH. Los caudales fueron 0,2 ml/min durante las primeras 353 horas en la corriente, 0,3 ml/min durante 353 a 401 horas en la corriente y después 0,2 ml/min hasta el final del ensayo. Los análisis de las muestras de productos tomadas a diversos tiempos en la corriente indicaron 21 ppm de Ti a las 48 horas, 44 ppm de Ti a las 305 horas, 44 ppm de Ti a las 449 horas, 31 ppm de Ti a las 491 horas, 51 ppm de Ti a las 593 horas, 51 ppm de Ti a las 713 horas y 31 ppm de Ti a las 749 horas. En la figura 6 se ilustra el resultado de este experimento. Las temperaturas indicadas en la figura 6 son lecturas de la temperatura en el fondo del lecho del catalizador. Las lecturas de las temperaturas en la parte superior del lecho del catalizador fueron usualmente 1,5-3°C menores que la temperatura del fondo del reactor, de la concentración de etanol en la corriente de producto, que indica vaporización de etanol en la sección superior del lecho del catalizador. Son evidentes temperaturas menores del efluente del reactor en la parte superior del lecho del catalizador si las concentraciones de etanol en el producto son mayores que aproximadamente 1,2% en peso. El fenetol fue el único subproducto detectable. La selectividad del fenetol, basada en fenol, fue menor que 0,3% en moles.

Como se muestra en la figura 6, no hubo desactivación del catalizador durante todo el tiempo del ensayo (749 horas), demostrándose exitosamente que la duración del ciclo del catalizador podría alargarse desde menos de 80 horas hasta 749 horas o más añadiendo 42 ppm en peso de compuesto de Ti a la corriente de alimentación.

Se analizó el catalizador presente en el catalizador al final del ensayo y principalmente fueron gránulos amarillos con algunos gránulos de color pardo oscuro. El análisis del catalizador gastado indicó 0,55% en peso de Ti en el catalizador. Este fue un descubrimiento sorprendente-

Experimento 5

Los objetivos de este experimento fueron demostrar (1) la necesidad de preformar el catalizador antes de realizar reacciones, (2) reactivación del catalizador, (3) prolongar el tiempo del ciclo del catalizador y (4) la necesidad de controlar el contenido de agua (menos de aproximadamente 650 ppm en peso) en la alimentación. En este experimento, se usaron gránulos de óxido de silicio para preparar el soporte sobre el que injertó n-butóxido de titanio.

Para preparar un catalizador inmovilizado de n-butóxido de titanio se usó un soporte formado por gránulos de óxido de silicio (0,3 cm, 555 ppm en peso de Na y 2.500 ppm en peso de Al, BET de 280 m²/g y PV de cm³/g. Se trató 100 g de gránulos de óxido de silicio a aproximadamente 52°C durante 5 minutos, con agitación, con una solución de hidróxido sódico (10 g de NaOH en 570 ml de agua). La sílice se lavó a fondo con agua fría y después con agua

caliente (aproximadamente 80°C) para separar cantidades traza de sodio sobre la sílice. La sílice tratada se secó en una estufa a vacío, primero a temperatura ambiente, después a 130°C durante 1,5 horas y finalmente a 150°C durante 1 hora. La sílice seca soporte tenía 150 ppm en peso de Na. La sílice soporte preparada tenía las siguientes propiedades: 252 m²/g de BET, 1.035 cm³/g de volumen de poros y 15,7 mm de diámetro medio de poros.

5 Se cargó en el reactor 25 ml de gránulos secos de óxido de silicio (9,72 g). Se llenó un recipiente para la solución del catalizador con una solución de n-butóxido de titanio preparada disolviendo 135 g de n-butóxido de titanio en 1.600 ml de tolueno. Se circuló a través del reactor, con flujo ascendente, esta solución del catalizador a un caudal de 15 ml/min a temperatura ambiente durante 20 minutos y después a 135°C y 3,4 bares durante 6 horas. Después de enfriar, se drenó del reactor el exceso de solución del catalizador y después el catalizador preparado *in situ* se lavó con un flujo
10 ascendente de tolueno a temperatura ambiente a un caudal de 4 ml/min durante 1,5 horas. Después de drenar del reactor el exceso de tolueno, se secó el catalizador a 138°C durante 2 horas en una corriente ascendente de nitrógeno gaseoso de 350 cm³/min. El catalizador resultante se usó en un primer ciclo de transesterificación de la manera siguiente.

15 Primer ciclo de esterificación: El primer ciclo de transesterificación se realizó sin inyectar especies solubles de titanio en la corriente de alimentación, bajo condiciones de reacción en ebullición a 168°C y 2,4 bares con un caudal ascendente de 0,2 ml/min-La composición de la alimentación fue 26,07% en peso de fenol y 73,93% en peso de DEC (relación molar de DEC/fenol = 2,56). En la figura 7 se ilustra el resultado. El catalizador se desactivó durante el tiempo que estuvo en la corriente. Después de aproximadamente 100 horas en la corriente, el catalizador tenía actividad baja.

20 Primera reactivación del catalizador: Después de drenar material del reactor, se lavó el catalizador presente en el reactor con una corriente ascendente de 10 ml/min de tolueno seco a temperatura ambiente durante 1 hora y después se drenó del reactor el exceso de tolueno. El catalizador presente en el reactor se secó durante 1 hora a 124°C en una corriente ascendente de nitrógeno gaseoso. Se pasó a través del reactor durante 6 horas una solución de agua (4% en peso) y etanol a un caudal ascendente de 2,2 ml/min a 154°C y presión ambiente. El catalizador se secó a
25 154°C durante 1 hora y 25 minutos en una corriente ascendente de nitrógeno de 150 cm³/min. Se circuló a través del reactor una solución de n-butóxido de titanio (67,5 g de n-butóxido de titanio en 800 ml de tolueno) a un caudal ascendente de 15 ml/min a temperatura ambiente durante 20 minutos y después a 134°C 1 3,4 bares durante 6 horas. Después de enfriar, se drenó del reactor el exceso de solución. El catalizador se lavó durante 1,5 horas con una corriente ascendente de tolueno de 4 ml/min. El catalizador lavado se secó a 138°C durante 2 horas en una corriente ascendente de nitrógeno gaseoso de 300 cm³/min y se usó en un segundo ciclo de la reacción de transesterificación.

30 Segundo ciclo de transesterificación: el catalizador reactivado se sometió al segundo ciclo de transesterificación con misma solución de alimentación en condiciones idénticas a las del primer ciclo de transesterificación. En la figura 7 se ilustra el resultado. Se obtuvieron resultados similares a los del primer ciclo de transesterificación.

Segunda reactivación del catalizador: La segunda reactivación del catalizador se realizó de manera idéntica a la primera reactivación del catalizador.

35 Tercer ciclo de transesterificación: El catalizador reactivado obtenido en la segunda reactivación del catalizador se sometió a un tercer ciclo de transesterificación con especies solubles de titanio añadidas a la misma solución de alimentación en condiciones idénticas a las del primer ciclo de transesterificación. En la figura 7 se ilustran los resultados del tercer ciclo de transesterificación, Se obtuvo un resultado similar al del primer ciclo de transesterificación, pero el catalizador conservó una actividad estable durante un período prolongado de tiempo. El
40 análisis de trazas de una muestra tomada después de 270 horas en la corriente indicó 47 ppm en peso de Ti. Después de tomar la muestra después de estar 270 horas en la corriente, se volvió a llenar el depósito de alimentación. Desafortunadamente, la alimentación se enturbió cuando se mezcló con n-butóxido de titanio. Se cree que la turbiedad la originó un contenido inesperadamente mayor de agua en la solución de alimentación que las soluciones de alimentación anteriores. La actividad del catalizador disminuyó rápidamente con esta nueva solución de alimentación.
45 El análisis traza del producto compuesto con esta nueva alimentación indicó 9 ppm en peso de Ti. Se descubrió que el contenido de agua en la corriente de alimentación se debía mantener en menos de aproximadamente 650 ppm en peso.

50 Ensayo en blanco (sin realizar inmovilización del alcóxido de titanio usado como catalizador): Se cargó el mismo reactor con 25 ml (9,54 g) soportes de gránulos de óxido de silicio preparados tratando, con agitación, gránulos de óxido de silicio con una solución de hidróxido sódico (10 g de NaOH en 570 ml de agua) a aproximadamente 52°C durante 5 minutos. La sílice se lavó a fondo con agua fría y después con agua caliente (a aproximadamente 80°C) para separar cantidades traza de sodio en la sílice. La sílice tratada se secó en una estufa de vacío, primero a temperatura ambiente, después a 130°C durante 1,5 horas y finalmente a 150°C durante 1 hora. No se injertó catalizador en el soporte. La reacción de transesterificación se realizó con 42 ppm en peso de Ti en la misma
55 composición de alimentación antes indicada, bajo condiciones idénticas (bajo condiciones de reacción en ebullición) de 168°C y 2,4 bares con un caudal ascendente de alimentación de 0,2 ml/min, en el que la composición de alimentación contenía 26,07% en peso de fenol y 73,93% en peso de DEC (relación molar de DEC/fenol = 2,56). En la figura 7 se ilustran los resultados. La conversión de fenol fue menos de 2% en todo el ensayo.

Este experimento de la serie (experimento 5) demuestra exitosamente que es posible reactivar catalizador desactivado

y prolongar el tiempo del ciclo del catalizador a más de 250 horas. El ensayo en blanco demuestra claramente que es necesario preparar el catalizador antes de realizar la transesterificación. Alternativamente, se puede elegir iniciar la transesterificación con un alcóxido de titanio injertado preparado como catalizador fuera del reactor. Este experimento indica también que puede ser necesario controlar el contenido de agua en la alimentación a menos de aproximadamente 650 ppm en peso para conservar una actividad constante del catalizador.

Experimento 6

El objetivo de este experimento fue demostrar la producción continua de carbonatos aromáticos en varios reactores en serie en presencia de un catalizador de óxido de titanio soportado sobre un soporte de sílice. Se trató durante 7 minutos a temperatura ambiente, con agitación, el mismo gel de sílice granular (40, 7 g) del experimento 3. con una solución de hidróxido sódico (0,86 g de NaOH en 500 ml de agua. Se lavó a fondo el gel de sílice, primero con agua fría y después con agua caliente (a aproximadamente 80°C para separar cantidades traza de sodio sobre la sílice. El gel de sílice tratada se secó a 140°C durante 2 horas, después a 345°C durante 3 horas y finalmente a 375°C durante 2 horas. Se impregnó 30 ml (10,99 g) con una solución de n-butóxido de titanio preparada disolviendo 6,71 g de n-butóxido de titanio en 80 ml de tolueno seco. El soporte de gel de sílice impregnado se calcinó a 500°C durante 3 horas. El contenido de titanio en el catalizador de óxido de titanio soportado sobre sílice fue 6,48% en peso de Ti, basado en la cantidad de n-butóxido de titanio usado. Se cargó en el reactor 25 ml (9,8 g) de catalizador de óxido de titanio soportado sobre sílice. Se realizó la transesterificación de DEC con fenol bajo diversas condiciones. Las alimentaciones de 0 a 308 horas de tiempo en la corriente fueron dos mezclas diferentes de DEC y fenol. Se usaron estas alimentaciones para realizar la primera transesterificación de DEC con fenol. El contenido de titanio en las soluciones de alimentación de DEC/PhOH (de 0 a 308 horas de tiempo en la corriente) fue 59 ppm en peso de Ti, preparadas mezclando una solución de material de $Ti(OEt)_{4-x}(OPh)_x$ (en la que $x = -2$). La solución de $Ti(OEt)_{4-x}(OPh)_x$ se preparó mezclando una cantidad apropiada de tetraetóxido de titanio en una solución de DEC y fenol (PhOH) (25% en peso) a una temperatura de 120 a 125°C durante aproximadamente 3 horas. Las alimentaciones de 308 a 986 horas de tiempo en la corriente se prepararon destilando etanol de los productos compuestos de la primera transesterificación. Se usaron estas alimentaciones para realizar segundas transesterificaciones, que son equivalentes a las reacciones en el segundo de los reactores en serie o en algunos platos por debajo del punto de alimentación de una columna de destilación catalítica de varios platos. Las alimentaciones de 986 a 1.136 de tiempo en la corriente se prepararon destilando etanol de los productos compuestos procedentes de la segunda transesterificación. Se usaron estas alimentaciones para realizar terceras transesterificaciones. En las alimentaciones para la segunda o la tercera transesterificación no se usó componente soluble de catalizador de titanio. Las composiciones de alimentación se relacionan en la tabla 4. La transesterificación se realizó a 185°C, 2,9 bares y un caudal de 0,24 ml/min. En la figura 8 se ilustra el resultado de este experimento. En la figura 8 la conversión de fenol es la conversión total de la primera a la tercera transesterificación. No hubo indicios de desactivación del catalizador durante el ensayo (1.362 horas de funcionamiento continuo). El examen del catalizador recuperado del reactor al final del ensayo indicó poca deposición de polímeros pesados. El análisis del catalizador indicó 2,3% en peso de Ti, que indica aproximadamente 58% de pérdida de Ti debida a lixiviación en la corriente de producto. El análisis traza de Ti en las corrientes de producto tomadas a 686, 887 1.293 horas en la corriente indicó 75, 57 y 78 ppm en peso de Ti, respectivamente.

El resultado de este experimento demostró claramente la producción continua de carbonatos orgánicos usando varios reactores en serie con tiempo prolongado del ciclo del catalizador añadiendo una cantidad traza de un compuesto soluble de Ti en la corriente de alimentación. También, este experimento puede sugerir pueden no ser necesarias cantidades grandes de óxido de titanio sobre el catalizador, porque cualquier exceso de cantidad de óxido de titanio puede ser eliminado por lavado por formar compuestos orgánicos solubles de titanio. El tiempo del ciclo del catalizador es más que suficiente para el tiempo requerido para la reactivación del catalizador. La selectividad combinada de EPC y DPC fue de aproximadamente 98 a aproximadamente 93% en moles, basada en el fenol convertido y dependiendo de las condiciones del ensayo.

Tabla 4

Tiempo en la corriente (horas)	Relación molar DEC/PhOH en la alimentación	EPC en la alimentación (% en peso)	Corriente de producto (% en peso)	
			EPC	DPC
0-86	2,2	0	5,5	0,14
86-308	2,4	0	5,7-6,2	0,19-0,20
308-746	1,71	5,86 (Primera transesterificación)	9,2-9,7	0,44-0,48
746-986	1,89	5,51 (Primera transesterificación)	8,8-9,4	0,44-0,47

986-1.173	1,534	10,28 (Segunda transesterificación)	12-12,6	0,38-0,4
1.173-1.362	1,69	10,3 (Segunda transesterificación)	12,2-12,8	0,74-0,78
185°C, 2,9 bares, 0,24 ml/min de cauda de alimentación y 25 ml (9,8 g) de catalizador				

Experimento 7

5 El objetivo de este experimento fue demostrar la producción continua de carbonatos aromáticos en varios reactores en serie realizando la transesterificación de DEC con fenol en presencia de un catalizador de etóxido de titanio inmovilizado sobre un soporte de sílice.

10 Este experimento consiste en dos partes: En el experimento 7A se la inmovilización de etóxido de Ti sobre un soporte de gel de sílice se realizó antes realizar la transesterificación. La alimentación contenía diversas cantidades del compuesto soluble $Ti(OEt)_{4-x}(OPh)_x$ (en el que $x = -2$). En el experimento 7B, el espacio de 25 ml en el reactor se cargó con 25 ml del soporte de gel de sílice y se realizó la transesterificación sin inyectar tetraetóxido de Ti en el soporte de sílice.

Experimento 7A

15 El soporte usado para la preparación *in situ* del catalizador fueron esferas de gel de sílice conformadas esféricamente (1,7-4 mm de diámetro). Este soporte de gel de sílice tenía aproximadamente 6 grupos hidroxilo por mm^2 , 6,48 mm de diámetro medio de poros y aproximadamente 0,58 g/ml de SBD. Se cargó en el reactor el soporte de gel de sílice (25 ml; 14-46 g. Se circuló a través del reactor una solución de etóxido de titanio (42,25 g de etóxido de titanio en 800 ml de tolueno) a un caudal ascendente de 15 ml/min a temperatura ambiente durante 20 minutos y después a 135° y 3,4 bares durante 6 horas para inyectar etóxido de titanio sobre el soporte de gel de sílice. Después de enfriar, se drenó el exceso de solución en el sistema y después se lavó el catalizador con tolueno a 4 ml/min durante 1,5 horas. El catalizador lavado se secó a 138°C durante 2 horas en una corriente de nitrógeno gaseoso de 300 cm^3/min .

20 Se realizaron reacciones que producen EPC y DPC a diversas condiciones. En las figuras 9A y 9B se ilustra el resultado. Todas las reacciones de la primera transesterificación se realizaron con 59 ppm de Ti en forma de etóxido de Ti añadido en la corriente de alimentación, excepto el período de 709 a 799 horas en la corriente, en las que se añadió 151 ppm de Ti. Se empezó el ensayo a 185°C, 2,9 bares y 0,24 ml/min en la primera esterificación. Después de las primeras 50 horas en la corriente, se bajó lentamente la temperatura a 1174°C y se incrementó lentamente el caudal de alimentación a 0,5 ml/min en las siguientes 96 horas en la corriente. Después, se realizaron la primera y segunda transesterificaciones en las condiciones de 174°C, 2,9 bares y 0,5 ml/min. Destilando etanol de los productos compuestos procedentes de la primera, segunda y tercera transesterificaciones, se prepararon las mezclas de alimentación para la segunda, tercera y cuarta transesterificaciones. En un tiempo de 973 a 1.064 horas en la corriente, se realizó una reacción mixta de transesterificación y desproporción a 174°C, 2,4 bares y un caudal de alimentación de 0,5 ml/min. La composición de la alimentación para la reacción fue 18,553% de DEC, 0,108% de carbonato de etilo y butilo, 0,283% de fenetol, 0,182% de un producto desconocido, 57,508% de fenol, 22,03% de EPC, 0,054% de carbonato de metilo y p-fenoxifenilo y 1,282% de DPC (porcentajes en peso). El resultado indica que la reacción mayoritaria es la desproporción. Pero el análisis de los datos sugiere también la necesidad de separar DEC de la alimentación para la desproporción. En la figura 9A, la segunda transesterificación se realizó a 174°C, 2,4 bares y 0,5 ml/min, variando la concentración de Ti en la alimentación de 44 a 69 ppm en peso de Ti. En la figura 9B, la segunda transesterificación se realizó a 174°C, 2,9 bares y 0,5 ml/min, variando la concentración de Ti en la alimentación de 45 a 75 ppm en peso de Ti. La tercera transesterificación se realizó a 174°C, 2,5 bares y 0,5 ml/min, variando la concentración de Ti en la alimentación de 52 a 74 ppm en peso de Ti. La cuarta transesterificación se realizó a 174°C, 2,4 bares y 0,5 ml/min, variando la concentración de Ti en la alimentación de 51 a 73 ppm en peso de Ti.

40 La selectividad de carbonatos aromáticos disminuyó con la conversión de fenol. La selectividad combinada de EPC y DPC durante la primera transesterificación es aproximadamente 99% en moles, basada en fenol. La selectividad combinada de EPC y DPC durante la cuarta transesterificación fue 94 a 95% en moles, basada en fenol.

45 El catalizador sólido había estado actuando durante 14 meses hasta terminación del experimento no relacionado con la actividad del catalizador. Las figuras 9A y 9B sugieren convincentemente que hubo poca a ninguna desactivación del catalizador durante los 14 meses. Los análisis de dos muestras de catalizador tomadas cuidadosamente de la parte superior y del fondo del lecho del catalizador indican una misma cantidad de 0,28% en peso de Ti (referido a 550°) en las dos muestras de catalizador. Este experimento demuestra exitosamente que se puede obtener un ciclo prolongado del catalizador (más de 14 meses añadiendo en la corriente de alimentación una cantidad traza de un compuesto soluble de titanio).

50

Experimento 7B (ensayo en blanco)

El objetivo de este experimento fue un intento de inmovilizar alcóxido de Ti sobre un soporte de sílice mientras se realiza la transesterificación. Se añadieron en la corriente de alimentación diversas cantidades del compuesto soluble $Ti(OEt)_x(OPh)_{4-x}$. La transesterificación de DEC con fenol se realizó a 174°C y 2,9 bares. En la figura 10 se ilustra el resultado.

Comparando el ensayo en blanco del experimento 5 (figura 7) y del experimento 7B (figura 10) con el resultado (figuras 9A y 9B), es evidente la necesidad de inmovilizar alcóxido de titanio sobre un soporte de sílice antes de realizar transesterificaciones. Comparando los experimentos comparativos 1 y 1 (figura 4) con las figuras 9A y 9B, también se demuestra claramente la superioridad de la nueva tecnología de catalizador sólido, añadiendo a la alimentación una cantidad traza de compuesto organometálico soluble con respecto a la técnica anterior.

Experimento 8

El objetivo de este experimento fue demostrar la desproporción de EPC a DPC y DEC en ausencia de catalizador sólido, pero en presencia de componentes catalíticos solubles de Ti. Las alimentaciones para la desproporción se prepararon destilando etanol, DEC y una parte de fenol procedente de los productos compuestos de la cuarta esterificación del experimento 7, bajo una atmósfera de nitrógeno. El catalizador homogéneo de Ti en las mezclas de alimentación se originó de los productos compuestos de la cuarta transesterificación. No se añadió a las mezclas de alimentación catalizador soluble adicional de Ti. Se añadió tolueno a las dos mezclas de alimentación para crear una fase de vapor en el reactor de punto de ebullición. La primera composición de alimentación contenía 16,26% de tolueno, 1,61% de DEC, 49,33% de fenol, 30,91% de EPC y 0,78% de DPC (porcentajes en peso) y el resto eran subproductos que incluían cantidades traza de MPC. La composición de la segunda alimentación contenía 16,15% de tolueno, 1,61% de DEC, 49,28% de fenol, 31,08% de EPC y 0,80% de DPC (porcentajes en peso) y el resto fueron subproductos que incluían cantidades traza de MPC. La concentración de catalizador homogéneo en la primera y segunda alimentación fue 180 y 200 ppm en peso de Ti, respectivamente.

La desproporción se realizó en el reactor con 25 ml de espacio vacío de catalizador (en ausencia de catalizador sólido) a 179°C y 2,9 bares. Los caudales fueron 0,5 ml/min en flujo ascendente durante las primeras 72 horas en la corriente y después 0,60 ml/min en flujo ascendente. En la figura 11 se ilustran los resultados de las reacciones de desproporción. Los resultados experimentales indican que también se producen, además de DPC, cantidades pequeñas de EPC. El único subproducto nuevo producido durante la desproporción fue xantona en una cantidad de aproximadamente 35 ppm en peso. No se detectó difenil éter en ningún análisis de muestras. La selectividad de todos los subproductos fue 3,0 a 3,3% en moles. Este experimento demuestra exitosamente la desproporción de EPC para producir DPC y DEC según realizaciones descritas en la presente memoria.

Experimento 9

Este experimento demuestra la purificación de DPC. Un producto compuesto procedente de la desproporción del experimento 8 se destiló para separar etanol, DEC y una porción sustancial de fenol usando equipos de destilación de laboratorio. El material remanente en el matraz de destilación tenía la siguiente composición: 0,024% de EtOH, 0,204% de DEC, 0,017% de fenol, 1,619% de productos desconocidos, 12,56% de fenol, 25,377% de EPC, 59,474% de DPC y 0,712% de productos pesados. Realizando la destilación en vacío se obtuvo DPC bruto (corte a temperatura de vapor de 235 a 245°C). La composición de este DPC bruto fue 0,535 de productos desconocidos, 2,112% de fenol, 0,013% de fenil éter, 0,030% de EPC, 94,555% de DPC, 0,026% de xantona y 2,74% de productos pesados. El DPC bruto se recristalizó 5 veces en una mezcla de 5% en peso de fenil éter en hexano. El DPC final producido tenía, como impurezas, 0,4 ppm en peso de xantona y 11,5 ppm en peso de fenol. No se detectó ninguna otra impureza en el análisis traza. Este DPC producido tiene una pureza mayor que DPC de alta pureza disponible en el mercado (28,7 partes en peso de productos no conocidos y 67,2 ppm en peso de fenol).

Carbonatos de dialquilo por transesterificación de un carbonato cíclico con un alcohol

Se producen en continuo carbonatos de dialquilo realizando la transesterificación de un carbonato cíclico con alcoholes en presencia de catalizadores sólidos. Como se ha descrito antes, las realizaciones descritas en la presente memoria pueden ser particularmente útiles para la producción en continuo de carbonatos de dialquilo, como DMC, DEC, etc. Hay una serie de catalizadores homogéneos para la transesterificación. Cuando se producen carbonatos de dialquilo por transesterificación de un carbonato cíclico con un alcohol en presencia de óxidos metálicos o de óxidos mixtos de varios metales usados como catalizadores en presencia de un catalizador preparado inmovilizando un catalizador homogéneo sobre un soporte poroso, los catalizadores tienen una duración del ciclo inaceptablemente corta para funcionar en reactores comerciales grandes. La desactivación permanente del catalizador implicada en el trato con carbonatos orgánicos se origina por lixiviación de componentes catalíticos activos fuera de catalizadores heterogéneos en el medio de reacción. Por lo tanto, se producen carbonatos de dialquilo, como DMC, por transesterificación en presencia de un catalizador homogéneo.

Sin embargo, las realizaciones descritas en la presente memoria ofrecen procesos para producir carbonatos de dialquilo en presencia de un catalizador sólido. Los catalizadores sólidos pueden incluir uno o más elementos de los grupos II, III, IV, V y VI de la tabla periódica. Un tipo de catalizador sólido incluye uno o más compuestos

organometálicos de los elementos antes citados, inmovilizados sobre un soporte poroso y que pueden tener en su superficie grupos funcionales, como hidroxilo, carbonilo, alcoxi, una mezcla de hidroxilo y alcoxi, cloro, etc. Los soportes pueden incluir sílice, óxido de titanio, materiales zeolíticos, como MCM-41, MCM-48, SBA-15, carbono y/materiales carbonados, etc. Un segundo tipo de catalizadores sólidos incluye óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos metálicos de uno o más elementos antes citados depositados sobre un soporte poroso. Para mantener una actividad estable del catalizador, se añade a la corriente de alimentación una cantidad traza de un componente catalítico soluble. Haciendo esto, se puede prolongar la duración del ciclo del catalizador para ser adecuado para reactores comerciales.

La transesterificación se puede realizar en cualquier dispositivo físico, como reactores de lecho fijo tradicionales, columnas de destilación catalítica, reactores de punto de ebullición, columnas de destilación de paredes divididas, reactores de flujo por impulsos o cualquier combinación de estos dispositivos. Ejemplo de una combinación puede incluir un reactor de lecho fijo de punto de ebullición seguido de un reactor de columna de destilación catalítica. La transesterificación de carbonatos cíclicos con un alcohol primario, como etanol o metanol se puede realizar en una reacción de dos etapas, en la que hay carbonato de etilo y propilenglicol como producto intermedio. El producto de la reacción también puede contener cantidades pequeñas de subproductos, como isómeros de propilenglicol etil éter, producidos por O-alkilación de propilenglicol por DEC. La transesterificación se puede realizar en una zona única de reacción o en varias zonas de reacción.

La figura 18 ilustra el diagrama de flujos simplificado de un proceso para la producción en continuo de DEC y propilenglicol como subproducto por transesterificación de carbonato de propileno con etanol en presencia de un catalizador sólido según realizaciones descritas en la presente memoria. La transesterificación ilustrada se puede realizar en un reactor de destilación catalítica 101 a una temperatura de aproximadamente 149 a aproximadamente 177°C bajo una presión de aproximadamente 2 a aproximadamente 11,4 bares, dependiendo de la composición de la mezcla de reacción. Además del reactor de destilación catalítica 101, el proceso incluye dos columnas de destilación 102 y 114. La columna de destilación catalítica 101 incluye una zona de reacción RZ, en la que se puede colocar un catalizador sólido. Se combina alimentación de carbonato de propileno nuevo 105 con la corriente reciclada 117 y se introduce en la columna de destilación catalítica 101 la corriente combinada 106 en una posición adecuada por encima de la zona de reacción RZ del lecho de catalizador sólido.

La corriente de cabeza 107 de la columna 101 y una mezcla de etanol, DEC y productos ligeros, como dióxido de carbono, se introduce en la columna 102 de recuperación de DEC, para separar de DEC componentes más ligeros. La corriente 108 de cabeza de la columna 102 se puede introducir en el tambor 110 de separación gas-líquido para separar etanol de gases purgados a la atmósfera por la tubería 111. El etanol líquido recuperado del tambor 110 en la corriente 112 se combina con la corriente 103 de alimentación de etanol nuevo y la corriente combinada 104 se calienta para producir vapor de etanol introducido en la columna de destilación catalítica 101 en una posición adecuada por debajo de la zona de reacción RZ. La corriente 102 de residuos de la columna de destilación contiene el DEC producido, que puede ser enviado a un depósito de almacenamiento (no mostrado) o a otros procesos corriente abajo.

La corriente 113 del fondo, procedente de la columna de destilación catalítica 101, que contiene propilenglicol carbonato de propileno, intermedios y subproductos de la reacción, como 1-etoxi-2-propanol, productos pesados, etc. y una cantidad traza de catalizador, se introduce en la segunda columna de destilación 114 para recuperar la corriente de cabeza 115 que contiene propilenglicol, 1-2etoxi-2-propanol, etc. La corriente 116 de residuos de destilación de la columna 114 se recicla por las tuberías 117 y 106 a la columna de destilación catalítica 101. Se puede purgar del sistema por la corriente 118 una porción de la corriente 116 de vapor de residuos de destilación para evitar el aumento de productos pesados en el sistema.

Se introduce en la columna de destilación catalítica 101 por la tubería 119 una cantidad traza de compuesto organometálico soluble por encima de la zona de reacción catalítica. En algunas realizaciones, se alimenta la solución del catalizador a un caudal tal que la mezcla líquida de reacción que desciende por la zona RZ de reacción catalítica contiene una cantidad traza, típicamente de 5 a aproximadamente 100 ppm en peso de metal, de componente metálico soluble, como Mg, Ca, Zn, La, Ac o compuestos de Ti.

La producción de carbonatos de dialquilo se ilustra por los siguientes experimentos.

Experimento 10

El objetivo de este experimento fue demostrar la transesterificación de carbonato de propileno con etanol en presencia de un catalizador sólido para producir propilenglicol. El catalizador sólido se prepara *in situ* inmovilizando etóxido de titanio sobre un soporte de gel de sílice.

Se cargó el reactor con 25 ml de un soporte esférico de gel de sílice (1,7-4 mm de diámetro). El peso del soporte fue 10,097 g. Este soporte de gel de sílice tenía aproximadamente 6 grupos hidroxilo por nm², 3,14 m²/g de BET, 1,055 cm³/g de volumen de poros y 13,46 nm diámetro medio de los poros. Se circuló a través del reactor en flujo ascendente una solución de etóxido de titanio (40 g de etóxido de titanio en 800 ml de tolueno), a 15 ml/min a temperatura ambiente durante 30 minutos y después a 135°C y 3,4 bares durante 6 horas, para injertar el etóxido de titanio sobre el soporte de gel de sílice. Después de enfriar, se drenó del reactor el exceso de solución y después se lavó el catalizador con tolueno a 4 ml/min durante 1,5 horas. El catalizador lavado se secó a 138°C durante 2 horas en una corriente de gas

nitrógeno de 300 cm³/min.

Se prepararon soluciones mezcladas de carbonato de propileno y etanol y se mezcló etóxido de titanio (45 ppm de titanio) en las soluciones mezcladas de alimentación. Se realizaron transesterificaciones con diversas mezclas de alimentación en fase líquida de flujo ascendente a 174°C y 17,9 bares. En la tabla 5 se indican las condiciones del ensayo En la figura 12 se ilustran los resultados de este experimento.

5

Tabla 5.

Tiempo en la corriente (horas)	Relación molar de EtOH/OC en la alimentación	Caudal de alimentación (ml/min)	Ti en la alimentación (ppm en peso)	Observaciones
0-24	0,64	0,3	45	1ª transesterificación
24-	6,64	0,4	45	1ª transesterificación
90-120	5,23	0,4	45	1ª transesterificación
120-143	4,89	0,4	45	1ª transesterificación
143-167	3,67	0,4	45	1ª transesterificación
167-215	6,41	0,5	45	1ª transesterificación
215-287	5,52	0,5	45	1ª transesterificación
287-335	5,52	0,5	45	1ª transesterificación
335-383	6,76	0,5	45	1ª transesterificación
383-647	6,9	0,5	89	2ª transesterificación
647-815	6,3	0,5	90	3ª transesterificación
815-887	6,41	0,5	45	1ª transesterificación
887-893	4,95	0,5	45	1ª transesterificación
893-1.055	6,03	0,5	45	1ª transesterificación
1.055-1.151	6,2	0,5	45	1ª transesterificación
1.151-1.223	4,13	0,5	45	1ª transesterificación
1.223-1.313	4,72	0,5	45	1ª transesterificación
1.313-1.397	3,65	0,5	45	1ª transesterificación
1.397-1.469	5,27	0,5	0	1ª transesterificación

Los resultados de este experimento demuestran claramente que se puede producir DEC (un carbonato de dialquilo) por transesterificación de un carbonato cíclico, como carbonato de propileno, con etanol en presencia de alcóxido de Ti como catalizador sólido inmovilizado sobre un soporte de gel de sílice añadiendo en la corriente de alimentación una cantidad traza de un compuesto soluble de Ti. Sin la adición de una cantidad traza de Ti en la corriente de alimentación, la actividad del catalizador disminuye rápidamente después de 1.397-1.469 horas de ensayo, como se muestra en la figura 12.

10

Experimento 11

15 El objetivo de este experimento es demostrarla transesterificación de carbonato de propileno con etanol en presencia de un catalizador sólido para producir DEC y propilenglicol. El experimento consiste en dos partes: experimentos comparativos 11A (no según la invención) y 11B.

Experimento comparativo 11A

20 La transesterificación se realizó en presencia de terc-butóxido magnésico como catalizador. La relación molar de etanol/carbonato de propileno fue 6,85. La concentración del catalizador homogéneo fue 57 ppm en peso de Mg. La

transesterificación se realizó a 168°C, 17,9 bares y 0,5 nl/min. En la figura 13 se ilustra el resultado. La conversión media de carbonato de propileno es aproximadamente 24,3% en moles. Las selectividades medias de DEC y propilenglicol son 95,7 y 94,3% en moles, respectivamente.

Experimento 11B

- 5 La transesterificación se realizó en presencia de un catalizador sólido. El catalizador sólido de partida fue MgO soportado sobre un soporte de gel de sílice. Se preparó una solución de nitrato magnésico disolviendo 10,098 g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ 22,73 g de agua desionizada por impregnación incipiente. El nitrato magnésico se depositó sobre 30 ml (11,777 g) del soporte de gel de sílice usado en el experimento 10. El producto de la impregnación se secó a 100°C durante una hora en una estufa de vacío, seguido de calcinaciones a 510°C durante 2 horas para preparar MgO soportado sobre gel de sílice. Se cargó en el reactor 25 ml (10,77 g) de este catalizador mezclado de MgO y gel de sílice. La transesterificación de carbonato de propileno con metanol se realizó en las diversas condiciones indicadas en la tabla 6.

Tabla 6.

Tiempo en la corriente (horas)	Relación molar de EtOH/OC en la alimentación	Caudal de alimentación (ml/min)	Mg en la alimentación (ppm en peso)	Observaciones
0-79	6,96	0,5	111	1ª transesterificación
79-175	10,12	0,5	111	1ª transesterificación
175-341	6,95	0,5	56	1ª transesterificación
341-413	6,89	0,5	34,8	1ª transesterificación
413-485	7,17	0,5	42,8	1ª transesterificación
485-570	3,42	0,5	41,5	1ª transesterificación
570-666	4,14	0,5	34,5	1ª transesterificación
666-738	5,39	0,5	34,5	1ª transesterificación
738-834	6,59	0,5	37,5	2ª transesterificación

- 15 Los resultados de este experimento demuestran claramente que se puede producir DEC (un carbonato de dialquilo) por transesterificación de un carbonato cíclico, como carbonato de propileno, con etanol en presencia de alcóxido de Ti como catalizador sólido inmovilizado sobre un soporte de gel de sílice añadiendo en la corriente de alimentación una cantidad traza de un compuesto soluble de Ti. Sin la adición de una cantidad traza de Ti en la corriente de alimentación, la actividad del catalizador disminuye rápidamente después de 1.397-1.469 horas de ensayo, como se muestra en la figura 12.

- 20 Los productos de la reacción contenían 1-etoxi-2-propanol y dipropilenglicol como subproducto. No se detectó dietil éter en ninguna muestra del producto. En la figura 14 se ilustran también el resultado. Las selectividades medias DEC y propilenglicol en la primera transesterificación fueron 95,3 y 94,8% en moles, respectivamente. En general, la selectividad disminuye lentamente con la conversión de carbonato de propileno. También, la selectividad se incrementa con la relación molar de EtOH/carbonato de propileno. Las selectividades medias de DEC y propilenglicol en la segunda transesterificación son 94,0 y 92,8% en moles, respectivamente.

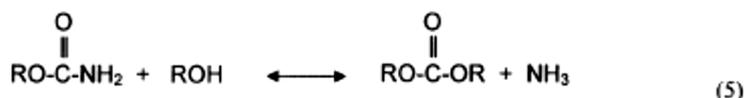
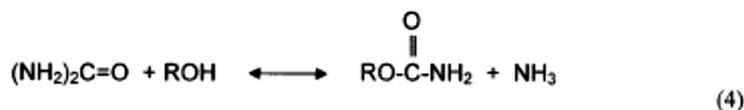
Carbonatos de dialquilo a partir de urea y un alcohol, según realizaciones descritas en la presente memoria

- Según publicaciones, como las de P. Ball et al. y D. Wang et al., antes referenciadas, los catalizadores homogéneos útiles para la producción de carbonatos de dialquilo a partir de urea y un alcohol pueden incluir Al_2O_3 , Sb_2O_3 y sílice. La sílice fundida no es un catalizador pero se puede convertir en catalítica en presencia de PPh_3 También se pueden usar ZnO y MgO soportados sobre sílice, para producir carbonatos de dialquilo a partir de urea y un alcohol.

- 35 Sin embargo, catalizadores del tipo de óxidos metálicos, como ZnO o MgO, se lixivian de catalizadores sólidos bajo las condiciones de la reacción, originando desactivación permanente del catalizador. La duración del ciclo del catalizador es muy importante en la producción comercial de carbonatos de dialquilo usando un reactor de columna de destilación catalítica, porque la destilación catalítica proporciona una separación rápida de DMC o DEC y amoníaco del medio líquido de reacción catalítica, mejorando la productividad y selectividad de carbonatos de dialquilo. Adicionalmente, los catalizadores heterogéneos antes descritos no son tan eficaces como un catalizador homogéneo

de dibutilestaño.

Según realizaciones descritas en la presente memoria, se pueden producir en continuo carbonatos de dialquilo por alcoholisis de urea con un alcohol en dos etapas en presencia de un catalizador sólido. Ambas etapas de la reacción son reacciones en equilibrio. Ejemplos de alcoholes usados para producir carbonatos de dialquilo incluyen metanol, etanol, propanol, etc. En la primera etapa de la reacción, reacciona urea con un alcohol en una columna de destilación reactiva (prerreactor), que actúa como primera zona de reacción, en ausencia o presencia de un catalizador, para producir carbamato de alquilo y amoníaco. En esta primera etapa de la reacción no se necesita catalizador. Las impurezas presentes en las corrientes de alimentación, como agua y carbamato amónico, también se separan en forma de CO₂ y amoníaco en la primera zona de reacción, protegiendo corriente abajo catalizadores. En la segunda etapa de la reacción, el carbamato de alquilo producido en la primera zona de reacción reacciona con alcohol produciendo carbonato de dialquilo y amoníaco en presencia de un catalizador sólido en una o más columnas de destilación (reactores primarios), que actúan como segunda zona de reacción. La reacción de dos etapas puede ser ilustrada de la manera siguiente:



El catalizador sólido se puede preparar inmovilizando un compuesto orgánico de estaño, un compuesto orgánico de antimonio, etc. sobre un soporte, como sílice o un material carbonado. Ejemplos de compuestos de estaño y antimonio son alcóxidos de alquilestaño, alcóxidos de estaño, alcóxidos de antimonio, etc. Otro tipo de catalizador sólido son óxido de estaño u óxido de antimonio soportados sobre un soporte. Al comienzo de la reacción hay dos tipos de catalizadores. El primer tipo de catalizador es un alcóxido metálico, una sal metálica de un monoéster del ácido carbónico o una mezcla de estos, inmovilizados sobre un soporte, como sílice o un material carbonado. El segundo tipo de catalizador es un óxido metálico soportado sobre un soporte, como sílice, alúmina, titania, zirconia, material carbonado, etc. Componentes metálicos activos pueden ser elementos tales como Sn, Sb, Ti, Zr, Mg, Ca, etc.

Por otra parte, para mantener la actividad del catalizador durante un tiempo prolongado del ciclo, se añade una cantidad pequeña de un compuesto metálico soluble a la corriente de la reacción que entra en el reactor. Haciendo esto, se puede prolongar la duración del ciclo del catalizador para que sea adecuado para su uso en procesos comerciales. Se cree que el catalizador que actúa bajo condiciones estables es un alcóxido de un metal, un carbonato de un metal y alcóxialquilo (sal de un monoéster del ácido carbónico) u oligómeros o mezclas de estos, inmovilizados sobre un soporte. La concentración del compuesto organometálico soluble, como dialcóxido de dibutilestaño, en la mezcla de reacción es significativamente menor que la del catalizador homogéneo usado en la patente de EE.UU. número 7.074.95^a.

En la segunda etapa se puede usar como disolvente un disolvente de punto de ebullición alto, como tryglyme, que actúa como catalizador auxiliar mejorando la velocidad y selectividad de la reacción. De manera importante, debido al alto punto de ebullición del disolvente, la reacción se puede realizar a presión baja, que ayuda a una separación rápida de DEC y amoníaco del medio líquida de la reacción en la fase de vapor junto con exceso de vapor de etanol como gas destilado, originando productividad y selectividad altas de DEC. Las realizaciones descritas en la presente memoria ofrecen un proceso alternativo mejorado para producir carbonatos de dialquilo en presencia de un catalizador sólido. Este proceso puede ser un proceso "más verde" porque se reduce sustancialmente la concentración de estaño usado como catalizador en la corriente del proceso. La cantidad traza de compuesto catalítico soluble en la corriente del proceso permanece en el sistema. No se necesita recuperación o separación de compuesto catalítico soluble en la corriente del proceso.

La figura 15 ilustra un diagrama de flujos del proceso para la producción en continuo de DEC según realizaciones descritas en la presente memoria. Un reactor de columna de destilación 36 de diámetro doble se usa como prerreactor para separar impurezas presentes en las corrientes de alimentación y para la conversión de urea en carbamato de etilo (EC). La solución de urea se prepara en el tambor 34 mezclando la alimentación de urea 31 y la corriente de etanol 33. La corriente de etanol 33 puede incluir la corriente 32 de etanol nuevo y etanol procedente de la corriente reciclada 74.

La solución de urea 35 del tambor 34 se introduce en el medio de una sección superior más estrecha de la columna del reactor de torre 36 de diámetro doble. El reactor 36 actúa como prerreactor para eliminar de las alimentaciones las impurezas presentes en las alimentaciones (agua y carbamato amónico), etanol y urea, y convertir la urea en EC. La corriente de vapor 37 procedente del prerreactor 36 está compuesta de amoníaco, dióxido de carbono y etanol. La solución mezclada limpia se separa del prerreactor 36 como corriente del fondo 38. La corriente 38 se introduce en el reactor primario 39 (columna de destilación catalítica) en una posición por encima de una zona de reacción catalítica

EC, TG, que contiene un catalizador sólido.

5 La corriente 40 de etanol reciclado se introduce en el reactor 39 en forma de vapor de etanol recalentado en una posición por debajo de la zona de reacción catalítica 39R. La corriente del fondo de la columna de destilación catalítica 39 se recicla por las tuberías 42, 44 y 78 a una posición por encima del punto de alimentación de la tubería 38 en la parte superior de la columna 39. Una corriente deslizante pequeña 43 procedente del circuito reciclado se combina con la corriente del fondo 65 de la columna de recuperación de DEC con la corriente 66, que se introduce en el reactor de limpieza 67 en una posición por encima de la zona de reacción, que es otra columna pequeña de destilación catalítica que contiene un catalizador sólido. La corriente deslizante puede incluir etanol, amoníaco, etilamina, dietil éter, DEC, carbamato de etilo, carbamato de N-etilo y etilo, triglima (TG), productos pesados y una cantidad traza de componente catalítico soluble. La corriente 65 de la columna 63 de recuperación de DEC puede incluir carbamato de etilo, carbamato de N-etilo y etilo, TG y una cantidad traza de catalizador. La corriente 68 de la cabeza del reactor de limpieza 67 puede incluir amoníaco, etilamina, CO₂, dietil éter, etanol y DEC. La corriente 68 de la cabeza del reactor de limpieza 67 puede incluir amoníaco, etilamina, CO₂, dietil éter, etanol y DEC. La corriente 69 del fondo del reactor de limpieza 67 puede incluir amoníaco, etilamina, CO₂, dietil éter, etanol carbamato de N-etilo y etilo, carbamato de etilo, compuestos heterocíclicos y una cantidad traza de componente catalítico soluble.

10 La corriente 69 del fondo del reactor 67 se enfría para precipitar compuestos heterocíclicos en el sistema 70 de refrigeración/filtración. El subproducto sólido precipitado se separa del sistema 70 por la tubería 71. La corriente líquida 72 procedente del sistema 70 se divide en dos corrientes 77 y 78 para reciclar al reactor de limpieza 67 y el reactor primario 39, respectivamente.

20 La corriente de cabeza 41 procedente del reactor primario 39 se puede combinar con la corriente de cabeza 68 que se dirige desde el reactor de limpieza 67 a la corriente 42. La corriente de cabeza 41 procedente del reactor primario 39 puede incluir amoníaco, CO₂, etilamina, dietil éter, etanol, carbamato de etilo, carbamato de N-etilo y etilo y cantidades traza de catalizador. La corriente combinada 42 se introduce en la columna de destilación 42, se separan compuestos ligeros y pesados. La corriente de cabeza 44 de la columna de destilación 43, que puede incluir amoníaco, CO₂, etilamina, dietil éter y etanol se combina con la corriente de cabeza 37 que se dirige del prerreactor 36 a la corriente 45 que se introduce en la columna de destilación 46.

25 La columna de cabeza 47 de la columna de destilación 46 se enfría originando la reacción de CO₂ con amoníaco, para formar carbamato amónico. El carbamato amónico precipita en amoníaco líquido y se separa, en forma de sólido, del sistema 48 de refrigeración/filtración por la tubería 49. La corriente 50 de amoníaco líquido procedente del sistema 48 de refrigeración/filtración se envía a un depósito de almacenamiento de amoníaco.

30 La corriente 51 del fondo de la columna 46 puede incluir etilamina, dietil éter, etanol y cantidades traza de DEC. La corriente 51 se introduce en la columna 52 de recuperación de etilamina. La corriente de cabeza 53 de etilamina se envía a un depósito de almacenamiento. La corriente 54 del fondo de la columna se combina con la corriente 55 del fondo que se dirige desde la columna de destilación 42 a la corriente 56. La corriente 56 se introduce en la columna de recuperación 57. De la columna de destilación 57 se separa éter como corriente de cabeza 58, que se envía a otro depósito de almacenamiento. La corriente 59 del fondo de la columna de destilación 47 se introduce en la columna de destilación 60 (columna de recuperación de etanol).

35 El etanol recuperado como corriente de cabeza 61 se recicla al reactor primario 39, reactor de limpieza 67 y prerreactor 36 (o tambor 34). La corriente 61 se divide en tres corrientes 40, 73 y 74. La corriente 73 se recicla al reactor de lavado 67. La corriente 74 se recicla al tambor 34 para la preparación de solución de urea. La corriente, 40, que puede ser una porción mayoritaria de la corriente 61, se recicla al reactor primario 39. La corriente 62 del fondo de la columna 60 de recuperación de etanol se introduce en la columna 63 de recuperación de DEC. El DEC producido se recupera como corriente de cabeza 64 de la columna de destilación 63 y se envía a un depósito de almacenamiento de DEC. La corriente 65 del fondo de la columna 63 puede incluir carbamato de etilo, carbamato de N-etilo y etilo, TC y una cantidad traza de componente catalítico soluble. Esta corriente 65 se envía por la tubería 66 al reactor de lavado 67.

40 Se puede producir DMC a partir de metanol y urea en un proceso similar al proceso para producir DEC descrito en relación con la figura 15. Sin embargo, se entiende que el producto final DMC se recupera a partir de una corriente de proceso que tiene un azeótropo de metanol-DMC. La recuperación DMC por rotura de un azeótropo de metanol-DMC mediante una técnica de destilación extractiva con un disolvente está bien documentada, como se describe en la patente de EE.UU. número 7.074.951.

Experimento 12

El objetivo de este experimento es demostrar la reacción de carbamato de etilo con etanol para producir DEC y amoníaco en presencia de un catalizador sólido. El catalizador sólido se preparó inmovilizando dimetóxido de dibutylestano sobre un gel de sílice mediante una técnica *in situ*.

55 Se cargó en el reactor 25 ml (14,79 g) del soporte de gel de sílice de forma esférica usado en el experimento 7A. Se preparó una solución de dimetóxido de dibutylestano mezclando 87 g de dimetóxido de dibutylestano en 2 litros de tolueno seco. Se cargó el reactor con esta solución en flujo ascendente a temperatura y presión ambientales. Se calentó lentamente el reactor a 110° mientras circulaba esta solución en flujo ascendente a 2 ml/min. A 110°C, se subió la

presión del reactor a 3,4 bares y después se continuó calentando hasta 134°C. A 135°C y 3,4 bares, se pasó a través del reactor durante 6 horas la solución de dimetóxido de dibutilestaño en flujo ascendente a 0,5 ml/min. Después de enfriar, se drenó del reactor el exceso de solución y después se lavó el catalizador durante 1,5 horas con tolueno seco en flujo ascendente a ml/min. El catalizador lavado se secó durante 2 horas a 104°C a presión ambiente en un flujo descendente de N₂ de 300 cm³/min.

La reacción se realizó pasando una solución de 13,2% en peso de carbamato de etilo, 31,36% en peso de triglima y 55,44% en peso de etanol con un flujo ascendente de gas nitrógeno a través del lecho del catalizador sólido en el reactor en el punto de ebullición. También se puede realizar la reacción en flujo descendente. Se mezcló en esta solución cantidades traza de dimetóxido de dibutilestaño. En la tabla 7 se indican las condiciones de la reacción y en la figura 16 se ilustran los resultados de este ensayo. Los análisis de los productos de la reacción indicaron cantidades traza de carbamato de N-etilo y etilo y de dietil éter. La selectividad de DEC basada en carbamato de etilo estuvo en el intervalo de 98,5 a 99,9% en moles, con una tendencia general a disminuir cuando se incrementa la conversión de carbamato de etilo.

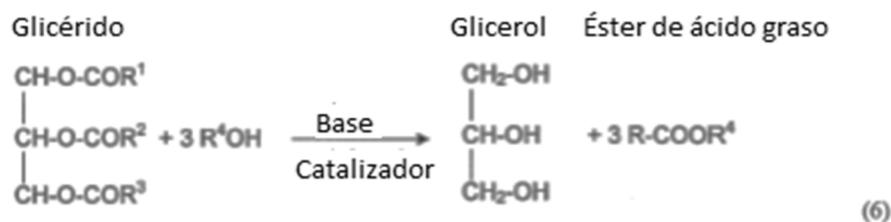
Tabla 7

Tiempo en la corriente (horas)	Temperatura (°C)	Presión (bares)	Caudal de alimentación (ml/min)	Caudal del N ₂ (cm ³ /min)	Dimetóxido de dibutilestaño (ppm en peso de Sn)
0-72	174	6,2	0,5	1,5	650
72-96	174	6,2	0,5	1,5	1.300
96-156	174	6,2	0,5	1,8	1.300
156-254	174	6,2	0,5	1,5	1.950
154-298	174	5,4	0,5	0	1.950
298-406	174	5,4	0,5	1,0	1.950
406-456	174	5,4	0,5	1,5	1.950

Este experimento demuestra exitosamente que se puede producir DEC a partir de urea y etanol. En la primera etapa, se produjo carbamato de etilo por reacción de urea con etanol en ausencia de catalizador (véase la patente de EE.UU. número 7.074.951). En la segunda etapa, se produjo DEC por reacción de carbamato de etilo con etanol en presencia de un catalizador sólido y con adición de una cantidad traza de compuesto organometálico soluble a las corrientes de alimentación para compensar la pérdida de metal debida a lixiviación. La producción comercial de DEC en la segunda etapa se realiza preferiblemente en una o más columnas de destilación catalítica.

Producción de biodiesel según realizaciones descritas en la presente memoria

Se produjo biodiesel por transesterificación de aceites vegetales y grasas animales con metanol en presencia de catalizadores homogéneos y catalizadores sólidos. Los materiales de alimentación para la producción de biodiesel son aceites vegetales y grasas animales, que son ésteres de ácidos grasos superiores. El término "grasa" (aceite animal o vegetal, si es líquido) se limita usualmente a ésteres (glicéridos) de ácidos grasos con glicerol y el término "grasa" a ésteres de otros alcoholes. La química básica implicada en la producción de biodiesel es la reacción de intercambio catalítico de ésteres naturales (principalmente glicéridos) con un alcohol primario (típicamente metanol o etanol). Como catalizador se puede usar una solución alcohólica de una base (usualmente NaOH, KOH, metóxido potásico o metóxido sódico). Por lo tanto, el biodiesel es una mezcla de ésteres metílicos o etílicos de diversos ácidos grasos saturados e insaturados. El subproducto es glicerol, en cantidades de 16 a 25% en peso. El biodiesel también puede contener ácidos grasos (productos de la hidrólisis de ésteres) en cantidades menores, dependiendo del agua contenida en la alimentación o del catalizador usado.



donde R⁴OH = metanol o etanol y R = R¹, R² o R³.

Los grupos alquilo R¹, R² y R³ de los glicéridos naturales difieren, en general, en longitud de la cadena y grado de insaturación. Los grupos alquilo son usualmente de cadena lineal y tienen un número par de átomos de carbono de 4 a 26. La excepción es el ácido isovalérico ramificado (XH₃)₂CHCH COOH, que existe en delfines en cantidades relativamente grandes en los delfines. Algunos ácidos grasos insaturados tienen dos o tres dobles enlaces en las cadenas alquílicas. Los ácidos grasos insaturados tienen puntos de ebullición más bajos que sus similares saturados. La longitud de la cadena de los ácidos grasos insaturados está generalmente en el intervalo de C₁₀–C₂₄. El aceite de canola tiene un grado mayor de insaturación en la cadena C₁₆–C₂₀ que el aceite de maíz.

En general, los catalizadores alcalinos son más eficaces que los catalizadores ácidos para la transesterificación de ésteres carboxílicos con un alcohol. Los catalizadores heterogéneos descritos en la técnica anterior (véanse los Antecedentes de la presente invención) son también catalizadores alcalinos. Desafortunadamente, los componentes catalíticos activos se lixivian de los catalizadores sólidos bajo las condiciones de la reacción, originando desactivación de los catalizadores.

La transesterificación de aceites vegetales o de grasa animales se puede realizar sin metanol o etanol en presencia de catalizador sólido en un reactor en el punto de ebullición,

Los aluminatos de zinc no son catalizadores muy activos y requieren temperaturas de reacción más altas y caudales de alimentación más bajos que catalizadores más alcalinos, como MgO o CaO. Pero este último se lixivian del catalizador sólido incluso más rápidamente que los aluminatos de zinc. La transesterificación de aceites vegetales o grasas animales se puede realizar con metanol o etanol en presencia de un catalizador sólido en un reactor de punto de ebullición, reactor de flujo por impulsos, o columna de destilación catalítica con una cantidad traza de componente catalítico soluble en la mezcla de alimentación en una reacción de una etapa o de dos etapas. Los catalizadores de partida pueden incluir óxidos metálicos, como óxido magnésico, óxido cálcico, óxido de zinc, óxido sódico, óxido potásico, óxido de lantano, etc., soportados sobre un soporte, como sílice, alúmina, carbono y/o un material carbonado. El carbono y soportes carbonados tienen referiblemente grupos funcionales superficiales, como hidroxilo o carbonilo o ambos para inmovilizar compuestos organometálicos sobre la superficie del soporte.

Para preparar óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos metálicos, pueden no ser necesarios grupos funcionales superficiales. Se pueden preparar soportes carbonados por deshidratación térmica controlada de hidratos de carbono, como madera, cáscara de coco, almidón, celulosa, una mezcla de almidón y celulosa, azúcar, metilcelulosa, etc., a temperaturas elevadas. Los materiales carbonados pueden estar soportados o no soportados. Para preparar material carbonado soportado, se depositan hidratos de carbono sobre un soporte poroso adecuado, seguido de deshidratación térmica controlada a una temperatura elevada, de 300 a 1.000°C, en una atmósfera inerte o en una atmósfera compuesta de un gas inerte y una pequeña cantidad de oxígeno o vapor de agua o de ambos. El soporte para materiales carbonados puede ser cualquier material inorgánico, como alúmina, titanía, zirconia, caolines, sílice-alúmina, etc.

En el proceso de dos etapas, la conversión de triglicérido en el primer reactor puede ser mayor que aproximadamente 90%. El triglicérido, diglicérido y monoglicérido no convertido remanente en la corriente de producto de la reacción del reactor de la primera transesterificación puede ser totalmente convertido en el reactor de la segunda transesterificación. Como la transesterificación es una reacción en dos fases, la transesterificación en un reactor de punto de ebullición o un reactor de flujo por impulsos puede ayudar a transportar moléculas grandes de triglicéridos, ésteres metílicos y glicerol pegajosos por los poros del catalizador, con movimiento de vaivén entre el medio líquido de la reacción y el interior de gránulos del catalizador, donde se produce la mayoría de las reacciones catalíticas, originando una alta productividad. Como los catalizadores descritos en la presente memoria tienen alta actividad, se puede realizar la transesterificación a temperatura y presión más bajas, lo cual significa menores costes de producción y de equipo.

La adición de componente catalítico soluble a la corriente de alimentación a los reactores es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 500 ppm en peso en algunas realizaciones, de aproximadamente 5 a aproximadamente 250 ppm en peso en otras realizaciones y de aproximadamente 10 a 50 ppm en peso en otras realizaciones. Ejemplos de compuestos catalíticos solubles incluyen, entre otros, 2-metóxietóxido de zinc, 2-metoxietóxido cálcico, 2-metoxipropóxido de zinc, carbonato de alcoxialquilo y zinc, 2-metoxiproóxido cálcico, etóxido cálcico, metóxido cálcico, carbonato de alcoxialquilo y calcio, 2-metoxietóxido magnésico, 2-metoxipropóxido magnésico, etóxido magnésico, metóxido magnésico, butóxido magnésico, carbonato de alcoxialquilo y magnesio, alcóxido de lantano, carbonato de alcoxialquilo y lantano, sales de zinc de ácidos carboxílicos, sales magnésicas de ácidos carboxílicos, sales cálcicas de ácidos carboxílicos y glicéridos de Mg, Ca y Zn. También se puede usar una mezcla de estos compuestos. Se pueden obtener compuestos solubles de Ca, Mg, Zn y La por reacción de óxidos o hidróxidos de estos metales con un carbonato orgánico o con una mezcla de un carbonato orgánico y un alcohol, ácidos carboxílicos o una mezcla de ácidos carboxílicos y un alcohol, como metanol, 2-metoxietanol, etc a una temperatura de 93 a 260°C, preferiblemente de 121 a 232°C, en una fase líquida o en presencia de líquido y vapor. Opcionalmente se puede elegir recuperar los componentes metálicos para reciclarlos. Estas soluciones preparadas son útiles para añadir una cantidad traza de estos metales en la corriente de alimentación a un reactor para obtener un tiempo prolongado del ciclo del catalizador. La cantidad total de metal o componentes metálicos activos es de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 20% en peso en algunas realizaciones y de aproximadamente 0,07 a aproximadamente 12% en peso en otras realizaciones.

Opcionalmente, todos o una parte de monoglicéridos se pueden convertir en carbonaos orgánico o en carbamatos orgánicos o en ambos por reacción con DMC, carbonato de metilo y 2-etil-1-hexilo, carbamato de metilo, carbamato de 2-etil-1-hexilo, urea o una mezcla de estos compuestos, además de la transesterificación con metanol en el segundo reactor u opcionalmente en un tercer reactor. Los carbonatos o carbamatos orgánicos resultantes pueden actuar como agente aditivo de biodiesel para reducir materiales en partículas, emisiones de NO_x , o mejora de cetano de diésel.

Como los aceites vegetales naturales pueden contener diversas cantidades menores de estos ácidos grasos, es necesario separar los ácidos grasos libres por un pretratamiento antes de realizar la transesterificación con un alcohol en presencia de un catalizador alcalino sólido. Un ejemplo de dichos métodos de pretratamiento es la esterificación de ácidos grasos libres con metanol en presencia de un catalizador ácido. Uno de dichos catalizadores ácidos es ácido sulfónico inmovilizado sobre un soporte carbonado. El soporte puede incluir los preparados por deshidratación térmica controlada de cáscara de coco o hidratos de carbono soportados o depositados sobre un soporte potroso. Realizar la esterificación de ácidos grasos libres con un alcohol en presencia de un catalizador ácido soluble en un reactor de destilación catalítica tiene ventajas, como la separación en continuo de agua de la zona de reacción en forma de corriente de cabeza, completar la esterificación y eliminar una etapa separada de secado del producto de la esterificación antes de realizar la transesterificación de triglicéridos con un alcohol. Otra ventaja importante es tiempos de esterificación menores.

En los siguientes ejemplos, todas las reacciones de transesterificación se realizaron en reactores de flujo descendente. Las dimensiones del reactor de lecho fijo eran 1,3 cm de diámetro por 53,3 cm de longitud. El reactor tenía zonas calentamiento en la parte superior y en la parte inferior, controladas por separado. La corriente de alimentación de metano y la corriente de alimentación de aceites vegetales (6% en peso de metanol en aceites vegetales) se bombearon por separado a la sección superior del reactor, donde las dos corrientes descendieron a la zona de reacción catalítica. Se mezclaron cantidades traza de componente catalítico soluble en una corriente de metanol o en una corriente de producto convertido parcialmente ya contenido. El volumen de catalizador sólido fue 15 ml.

Experimento 13

El objetivo de este experimento fue demostrar la transesterificación de aceite de canola con metanol en presencia de un catalizador sólido en un reactor hirviente de flujo descendente o en un reactor de destilación catalítica. El catalizador sólido es MgO soportado sobre gel de sílice.

Se preparó una solución de nitrato magnésico disolviendo 10,96 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 24 g de agua desionizada. Se impregnó mediante una técnica de humectación incipiente 30 ml (11,91 g) de un soporte de esferas de gel de sílice (1,7-4 mm de diámetro, aproximadamente 6 grupos hidroxilo por mm^2 , 314 b^2/g de BET, 1,055 cm^3/g de volumen de poros 13,46 nm de diámetro medio de poros) con la solución de nitrato magnésico antes citada. El soporte de esferas de gel de sílice se preparó mediante una técnica de goteo de aceite. Después de secar a 100°C durante 1 hora el producto de la impregnación, se calcinó a 510°C durante 2 horas.

Se cargó en el reactor 15 ml (6,30 g) de MgO/SiO_2 (catalizador). Se preparó aceite de canola (adquirida de una tienda local de comestibles) mezclando metanol (5,39% en peso) con el aceite de canola (94,61% en peso). El índice de acidez de ácidos grasos libres de esta alimentación fue 0,48 mg de KOH/g. La transesterificación del aceite de canola con metanol se realizó a 165°C y 19,4 bares alimentando el aceite de canola y el metanol a 0,2 ml/min (cada uno). Se disolvió etóxido magnésico en la alimentación de metanol para tener 28 ppm en peso de Mg en la zona de reacción catalítica.

Las corrientes efluentes estaban compuestas de dos capas transparentes. La capa superior contenía los ésteres de metilo producidos y cantidades pequeñas de triglicéridos no convertidos. El contenido medio de triglicéridos no convertidos en los productos de la reacción, excluido el metanol de la capa superior, fue aproximadamente 1,2% en peso. La capa del fondo contenía la mayoría de los triglicéridos no convertidos. El resultado se ilustra en la figura 17, que indica un comportamiento estable del catalizador.

Experimento 13

El objetivo de este experimento fue demostrar la conversión los materiales no convertidos o convertidos parcialmente remanentes en la corriente efluente (dos capas transesterificación de aceite de canola con metanol en presencia de un catalizador sólido en un reactor hirviente de flujo descendente o en un reactor de destilación catalítica. El catalizador sólido es MgO soportado sobre gel de sílice.

Se preparó una solución de nitrato magnésico disolviendo 10,96 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 24 g de agua desionizada. Se impregnó mediante una técnica de humectación incipiente 30 ml (11,91 g) de un soporte de esferas de gel de sílice (1,7-4 mm de diámetro, aproximadamente 6 grupos hidroxilo por mm^2 , 314 m^2/g de BET, 1,055 cm^3/g de volumen de poros 13,46 nm de diámetro medio de poros) con la solución de nitrato magnésico antes citada. El soporte de esferas de gel de sílice se preparó mediante una técnica de goteo de aceite. Después de secar a 100°C durante 1 hora el producto de la impregnación, se calcinó a 510°C durante 2 horas. Experimento 13

El objetivo de este experimento fue demostrar la transesterificación de aceite de canola con metanol en presencia de un catalizador sólido en un reactor hirviente de flujo descendente o en un reactor de destilación catalítica. El catalizador

sólido es MgO soportado sobre gel de sílice.

Se preparó una solución de nitrato magnésico disolviendo 10,96 g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en 24 g de agua desionizada. Se impregnó mediante una técnica de humectación incipiente 30 ml (11,91 g) de un soporte de esferas de gel de sílice (1,7-4 mm de diámetro, aproximadamente 6 grupos hidroxilo por mm^2 , 314 b^2/g de BET, 1,055 cm^3/g de volumen de poros 13,46 nm de diámetro medio de poros) con la solución de nitrato magnésico antes citada. El soporte de esferas de gel de sílice se preparó mediante una técnica de goteo de aceite. Después de secar a 100°C durante 1 hora el producto de la impregnación, se calcinó a 510°C durante 2 horas.

Se cargó en el reactor 15 ml (6,30 g) de MgO/SiO_2 (catalizador). Se preparó aceite de canola (adquirida de una tienda local de comestibles) mezclando metanol (5,39% en peso) con el aceite de canola (94,61% en peso). El índice de acidez de ácidos grasos libres de esta alimentación fue 0,48 mg de KOH/g. La transesterificación del aceite de canola con metanol se realizó a 165°C y 19,4 bares alimentando el aceite de canola y el metanol a 0,2 ml/min (cada uno). Se disolvió óxido magnésico en la alimentación de metanol para tener 28 ppm en peso de Mg en la zona de reacción catalítica.

Las corrientes efluentes estaban compuestas de dos capas transparentes. La capa superior contenía los ésteres de metilo producidos y cantidades pequeñas de triglicéridos no convertidos. El contenido medio de triglicéridos no convertidos en los productos de la reacción, excluido el metanol de la capa superior, fue aproximadamente 1,2% en peso. La capa del fondo contenía la mayoría de los triglicéridos no convertidos. El resultado se ilustra en la figura 17, que indica un comportamiento estable del catalizador.

Experimento 14

El objetivo de este experimento fue demostrar la conversión de los materiales no convertidos o convertidos parcialmente remanentes en la corriente efluente (dos capas verticales) del primer reactor en un segundo reactor hirviente de flujo descendente o reactor de destilación catalítica, u opcionalmente reciclar a la parte frontal de un reactor único de transesterificación.

Se preparó una solución de nitrato magnésico disolviendo 9,04 g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en 19,1g de agua desionizada. Se impregnó mediante una técnica de humectación incipiente 22 ml (9,14 g) de un soporte de esferas de gel de sílice (malla 9-14, 309 m^2/g de BET y 1,03 cm^3/g de volumen de poros) con la solución de nitrato magnésico antes citada. Después de secar a 150°C durante 1 hora el producto de la impregnación, se calcinó a 510°C durante 2 horas. El catalizador terminado contenía 4,5% en peso de Mg.

En el mismo reactor usado en el experimento 13 se cargó 15 ml (7,2 g) de MgO/SiO_2 (catalizador). Las dos capas de material compuesto producido por la reacción de la primera transesterificación de aceite de canola con metanol se separaron del producto compuesto usando un embudo de decantación y se usaron como alimentaciones para la reacción de la segunda transesterificación. La composición de producto compuesto del fondo era 25,4% en peso de triglicéridos, 8,5% en peso de monoglicéridos, 0,1% en peso de glicerol, 47,1% en peso de ésteres metílicos y 15,8% en peso de metanol. La alimentación contenía aproximadamente 8,5 ppm en peso de especies solubles de Mg y tenía un índice de acidez de ácidos grasos libres de 0,32 mg de KOH/g. La transesterificación se realizó a 160°C y 19,5 bares bombeando 0,12 ml/min de la alimentación y 0,10 ml/min de metanos en el reactor hirviente de flujo descendente. No se añadió óxido magnésico adicional en ninguna de las dos corrientes de alimentación. La corriente efluente del reactor era una solución transparente de color amarillo claro (una sola capa).

La composición de la alimentación superior de producto compuesto era 1,12% en peso de triglicéridos, 0,57% en peso de diglicéridos, 37,8% en peso de monoglicéridos, 7,47% en peso de ésteres metílicos, 0,03% en peso de glicerol y 87,03% en peso de metanol. El índice de acidez de ácidos grasos libres fue 0,51 mg de KOH/g. La transesterificación se realizó sobre el mismo catalizador a la misma temperatura y presión a un caudal de 0,2 ml/min. No se bombeó al reactor metanol adicional. Se combinaron esos productos finales de la segunda transesterificación de las alimentaciones de producto compuesto de la parte superior e inferior para destilar el exceso de metanol y recuperar biodiesel bruto. El biodiesel bruto recuperado contenía 0,36% en peso de triglicéridos no convertidos y un índice de acidez de ácidos grasos libres de 0,74 mg de KOH/g.

Este resultado experimental demuestra exitosamente que se puede producir biodiesel por transesterificación de aceites vegetales con un alcohol, como metanol, en presencia de un catalizador sólido.

Como se ha descrito antes, las realizaciones descritas en la presente memoria proporcionan tiempos prolongados del ciclo del catalizador para diversos catalizadores sólidos por la introducción de una cantidad traza de compuestos organometálicos solubles con la alimentación. Otras realizaciones descritas en la presente memoria pueden incluir un método para producir en continuo carbonato o carbamato orgánico a una velocidad estable; técnicas para la preparación *in situ* de catalizadores sólidos inmovilizados, técnicas para mantener actividad estable del catalizador durante ciclos prolongados y tiempos prolongados de servicio para que el catalizador sea adecuado para reactores comerciales de lecho fijo y un método de reactivar *in situ* catalizadores sólidos desactivados.

Ventajosamente, las realizaciones descritas en la presente memoria pueden proporcionar catalizadores de transesterificación que tienen un tiempo prolongado del ciclo, por lo que se disminuyen costes operativos asociados

con paradas y cambios frecuentes del catalizador. Adicionalmente, debido a la cantidad traza de compuesto organometálico soluble usado, se puede reducir sustancialmente la separación del catalizador homogéneo de diversas corrientes de productos.

- 5 Aunque la presente descripción incluye un número limitado de realizaciones, los expertos en la técnica, que obtengan beneficio de esta descripción, apreciarán que se pueden concebir otras realizaciones que no se separen del alcance de la presente descripción. Por consiguiente, el alcance debe estar limitado sólo por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de alcoholisis, que comprende: alimentar reaccionantes y una cantidad en el intervalo de 1 a 3.000 ppm en peso, basado en el peso total de los reaccionantes de la alimentación, de un compuesto organometálico soluble a un reactor que comprende un catalizador sólido de la alcoholisis, en donde el compuesto orgánico soluble y el catalizador sólido de la alcoholisis comprenden, cada uno, un mismo metal seleccionado de los grupos 2 a 6 y de los grupos 12 a 16.
2. El proceso según la reivindicación 1, en donde la alcoholisis es una transesterificación.
3. El proceso según la reivindicación 1, en donde la alcoholisis es una desproporción.
4. El proceso según la reivindicación 1, que comprende: poner en contacto los reaccionantes en presencia del catalizador sólido de la alcoholisis para alcoholizar por lo menos una porción de los reaccionantes, y recuperar un efluente del reactor que comprende el compuesto organometálico soluble, producto de la alcoholisis y reaccionantes que no han reaccionado.
5. El proceso según la reivindicación 1, en donde el proceso de la alcoholisis comprende por lo menos una de una reacción de alcoholisis, transesterificación y desproporción que producen por lo menos uno de un carbonato de dialquilo, un carbonato de diarilo, un carbonato de alquilo y arilo, biodiesel, un éster orgánico y un carbamato orgánico.
6. El proceso según la reivindicación 1, en donde el compuesto organometálico soluble se alimenta a un caudal en el intervalo de 1 a 2.000 ppm en peso, basado en el peso total de los reaccionantes de la alimentación.
7. El proceso según la reivindicación 1, en donde el catalizador sólido de la alcoholisis comprende por lo menos uno de un compuesto orgánico inmovilizado de titanio y un compuesto soportado de titanio, y el compuesto organometálico soluble comprende un compuesto de titanio soluble en los reaccionantes de la alimentación.
8. El proceso según la reivindicación 1, en donde el catalizador sólido de la alcoholisis comprende por lo menos uno de un compuesto orgánico inmovilizado de calcio y un compuesto soportado de titanio, y el compuesto organometálico soluble comprende un compuesto de calcio soluble en los reaccionantes de la alimentación.
9. El proceso según la reivindicación 1, en donde el catalizador sólido de la alcoholisis comprende por lo menos uno de un compuesto orgánico inmovilizado de magnesio y un compuesto soportado de magnesio, y el compuesto organometálico soluble comprende un compuesto de magnesio soluble en los reaccionantes de la alimentación.
10. El proceso según la reivindicación 1, en donde el catalizador sólido de la alcoholisis comprende por lo menos uno de un compuesto orgánico inmovilizado de zinc y un compuesto soportado de zinc, y el compuesto organometálico soluble comprende un compuesto de calcio soluble en los reaccionantes de la alimentación. . .
11. El proceso según la reivindicación 1, en donde el catalizador sólido de la alcoholisis comprende por lo menos uno de un compuesto orgánico inmovilizado de estaño y un compuesto soportado de estaño, y el compuesto organometálico soluble comprende un compuesto de estaño soluble en los reaccionantes de la alimentación. .
12. El proceso según la reivindicación 1, en donde el catalizador sólido de la alcoholisis comprende por lo menos uno de un compuesto orgánico inmovilizado de antimonio y un compuesto soportado de antimonio, y el compuesto organometálico soluble comprende un compuesto de antimonio soluble en los reaccionantes de la alimentación.
13. El proceso según la reivindicación 3, que comprende además recuperar del efluente del reactor por lo menos una porción del compuesto organometálico soluble.
14. El proceso según la reivindicación 13, que comprende además reciclar al reactor de la alcoholisis por lo menos una porción del compuesto organometálico soluble del efluente del reactor.
15. El proceso según la reivindicación 1, para la producción de carbonatos de dialquilo, comprendiendo el proceso: alimentar un alcohol y un reaccionante de la alcoholisis que comprende por lo menos uno de urea, con carbamato orgánico y un carbonato cíclico a una primera zona de reacción del reactor que comprende el catalizador sólido de la alcoholisis, y alimentar el compuesto organometálico soluble a la primera zona de reacción.
16. El proceso según la reivindicación 15, en donde el alcohol es un alcohol alquílico.
17. El proceso según la reivindicación 15, que comprende además: poner en contacto el alcohol y el reaccionante de la alcoholisis en presencia del catalizador sólido de la alcoholisis bajo condiciones de reacción de por lo menos una porción del reaccionante de la alcoholisis con el alcohol para formar por lo menos uno de un carbonato de alquilo y arilo y un carbonato de dialquilo; recuperar un efluente de la primera zona de reacción que comprende el compuesto organometálico soluble.
18. El proceso según la reivindicación 17, en donde el efluente del reactor comprende además carbonato de alquilo y arilo, comprendiendo además el proceso: alimentar a una segunda zona de reacción por lo menos una porción del

efluente de la primera zona de reacción y desproporcionar por lo menos una porción del carbonato de alquilo y arilo para formar carbonato de dialquilo.

19. El proceso según la reivindicación 18, en donde el carbonato de dialquilo comprende por lo menos uno de carbonato de dietilo y carbonato de dimetilo.
- 5 20. El proceso según la reivindicación 1 para la producción de carbonato de diarilo, comprendiendo el proceso: alimentar un compuesto hidroxílico aromático y un carbonato de dialquilo a una primera zona de reacción del reactor que comprende un catalizador sólido de la transesterificación como catalizador sólido de la alcoholisis; y alimentar a la primera zona de reacción el compuesto organometálico soluble.
- 10 21. El proceso según la reivindicación 20, que comprende además: poner en contacto el compuesto hidroxílico aromático y el carbonato de dialquilo en presencia del catalizador sólido de la transesterificación bajo condiciones de reacción de por lo menos una porción del carbonato de dialquilo con el compuesto hidroxílico aromático para formar por lo menos uno de un carbonato de alquilo y arilo y un carbonato de diarilo; y recupera un efluente de la primera zona de reacción que comprende el catalizador homogéneo.
- 15 22. El proceso según la reivindicación 21, en donde el efluente del reactor comprende además el carbonato de alquilo y arilo, comprendiendo el proceso: alimentar a una segunda zona de reacción por lo menos una porción del efluente de la primera zona de reacción y desproporcionar por lo menos una porción del carbonato de alquilo y arilo para formar carbonato de diarilo.
23. El proceso según la reivindicación 20, en donde el compuesto hidroxílico aromático comprende fenol.
24. El proceso según la reivindicación 20, en donde el carbonato de diarilo comprende carbonato de difenilo.
- 20 25. El proceso según la reivindicación 1 para la producción de un carbonato de alquilo y arilo, comprendiendo el proceso: alimentar un compuesto hidroxílico aromático y un carbonato de dialquilo a una primera zona de reacción del reactor que comprende un catalizador sólido de la transesterificación como catalizador sólido de la alcoholisis y alimentar a la primera zona de reacción el compuesto organometálico soluble.
- 25 26. El proceso según la reivindicación 25, que comprende además: poner en contacto el compuesto hidroxílico aromático y el carbonato de dialquilo en presencia del catalizador sólido de la transesterificación bajo condiciones de reacción de por lo menos una porción del carbonato de dialquilo con el compuesto hidroxílico aromático para formar un carbonato de alquilo y arilo; y recuperar un efluente de la primera zona de reacción que comprende el catalizador homogéneo.
- 30 27. El proceso según la reivindicación 1 para la producción de biodiesel, comprendiendo el proceso: alimentar un alcohol y un glicérido a una primera zona de reacción del reactor que comprende un catalizador sólido de la transesterificación como catalizador sólido de la alcoholisis; y alimentar a la primera zona de reacción el compuesto organometálico soluble.
- 35 28. El proceso según la reivindicación 27, que comprende además: poner en contacto el alcohol y el glicérido en presencia del catalizador sólido de la transesterificación bajo condiciones de reacción de por lo menos una porción del alcohol con el glicérido para formar por lo menos un éster de glicerol y un ácido graso; y recuperar un efluente de la primera zona de reacción que comprende el compuesto organometálico soluble.

Figura 1

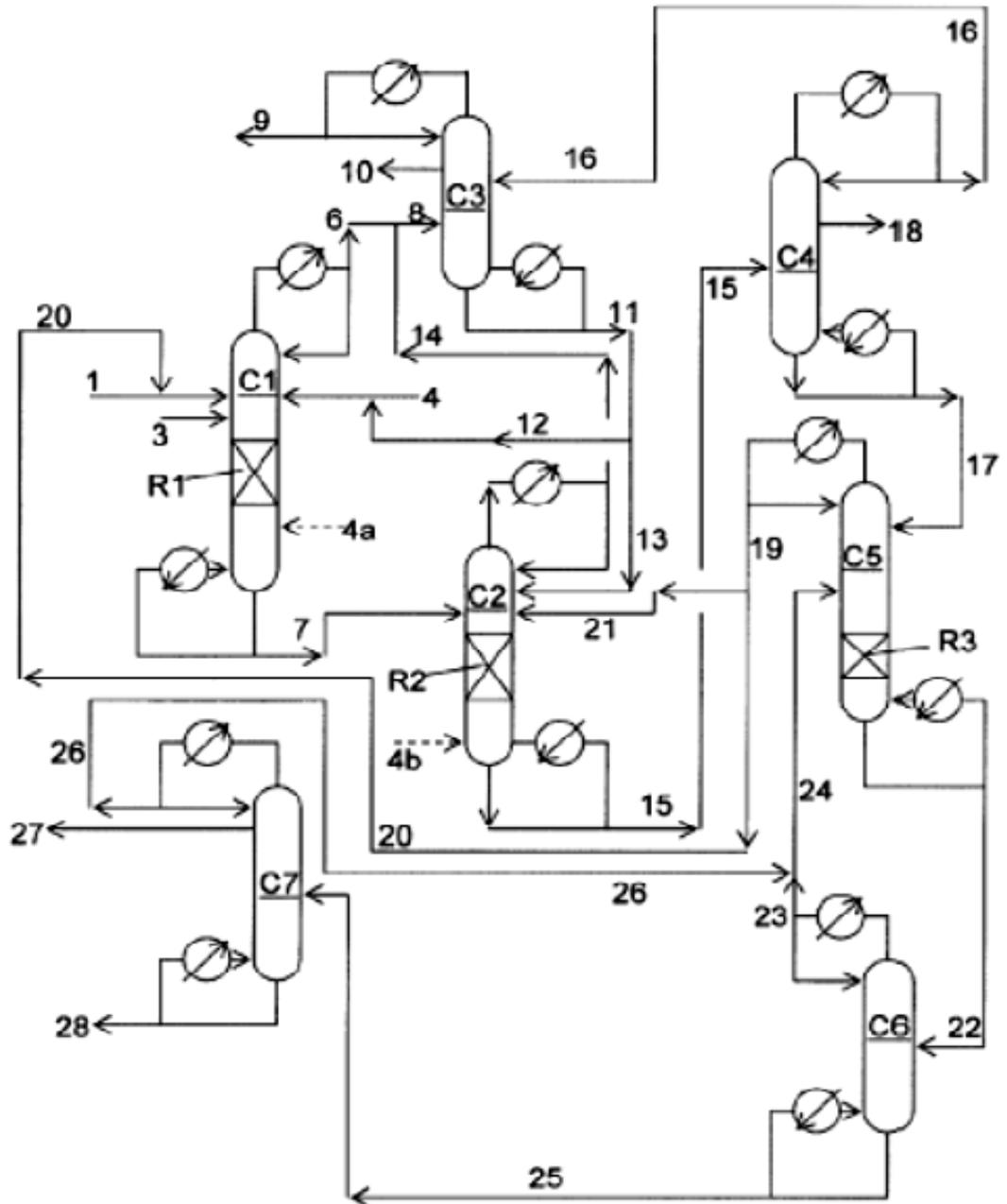


Figura 2

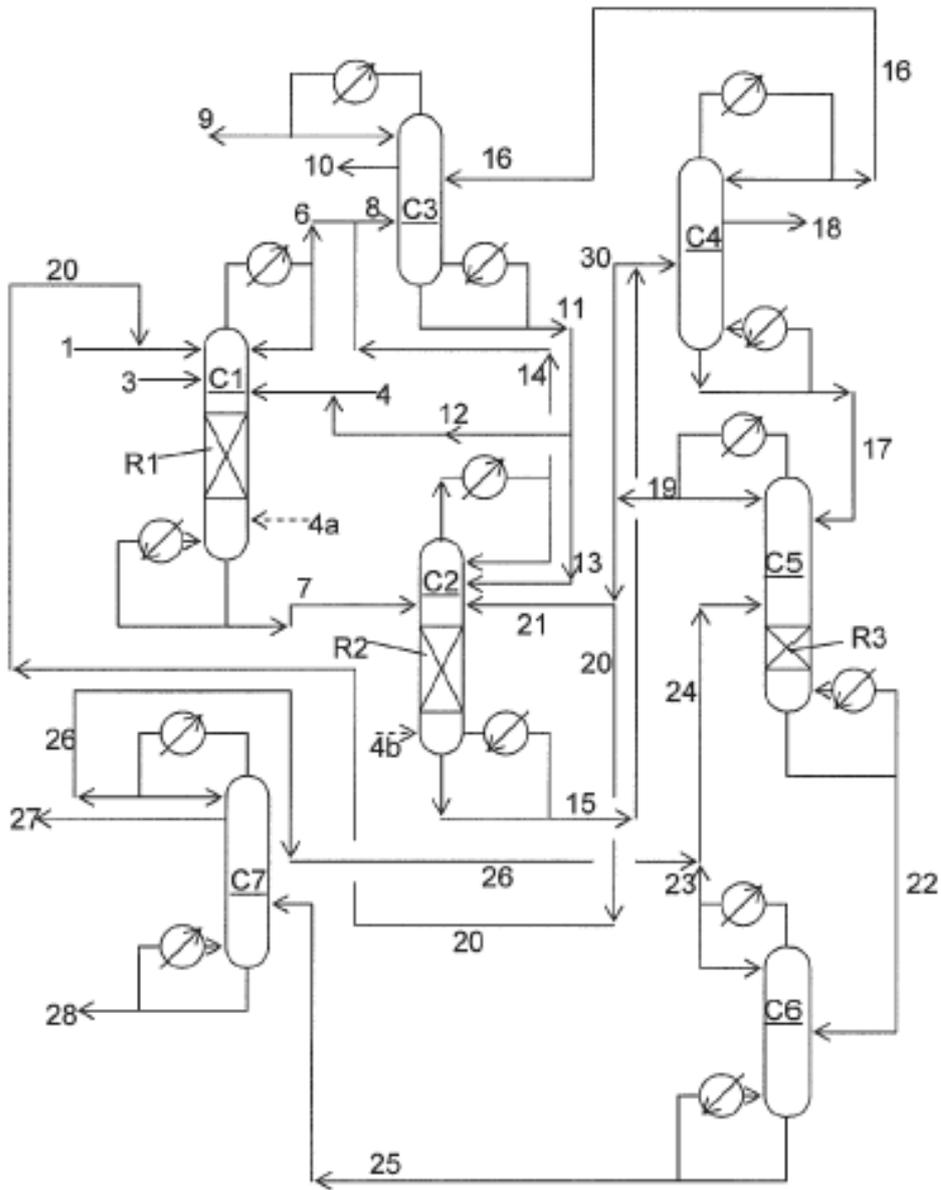
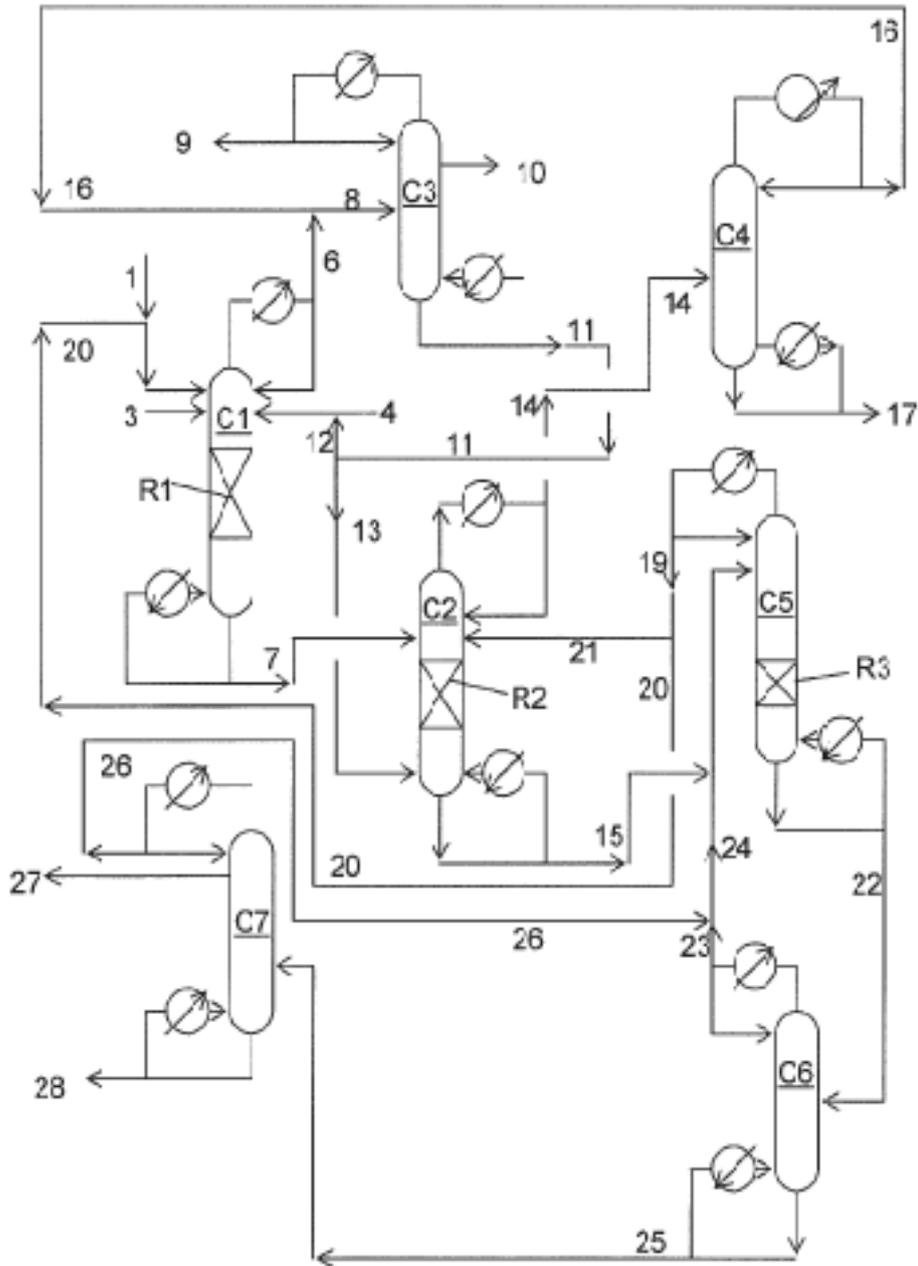
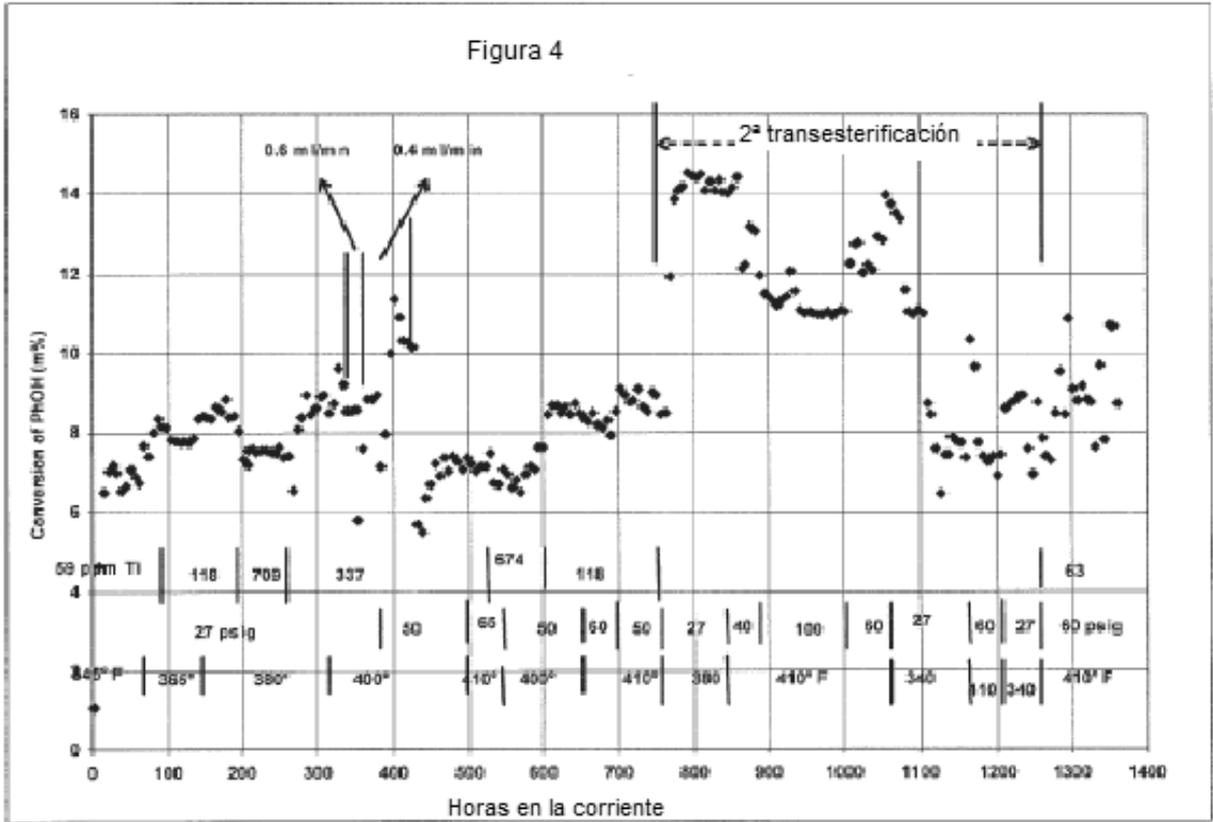
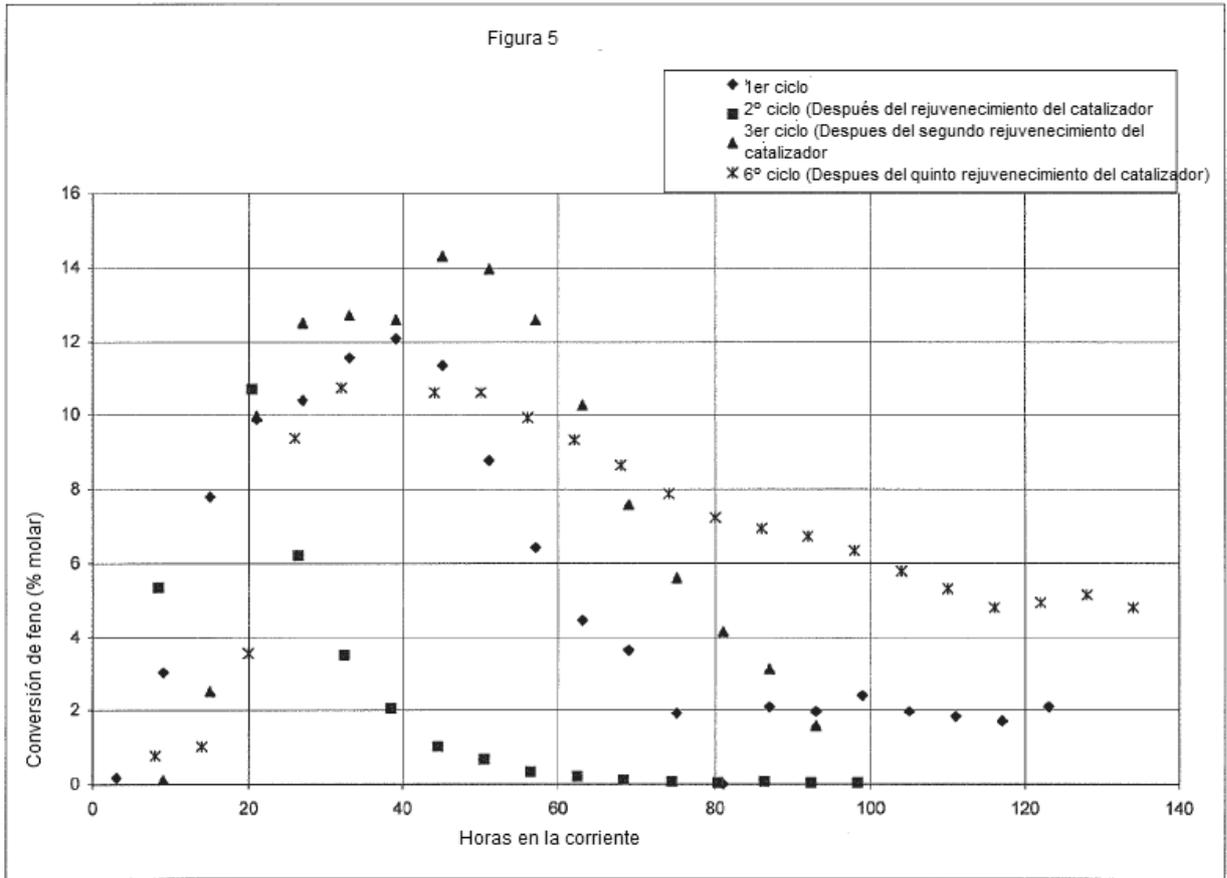
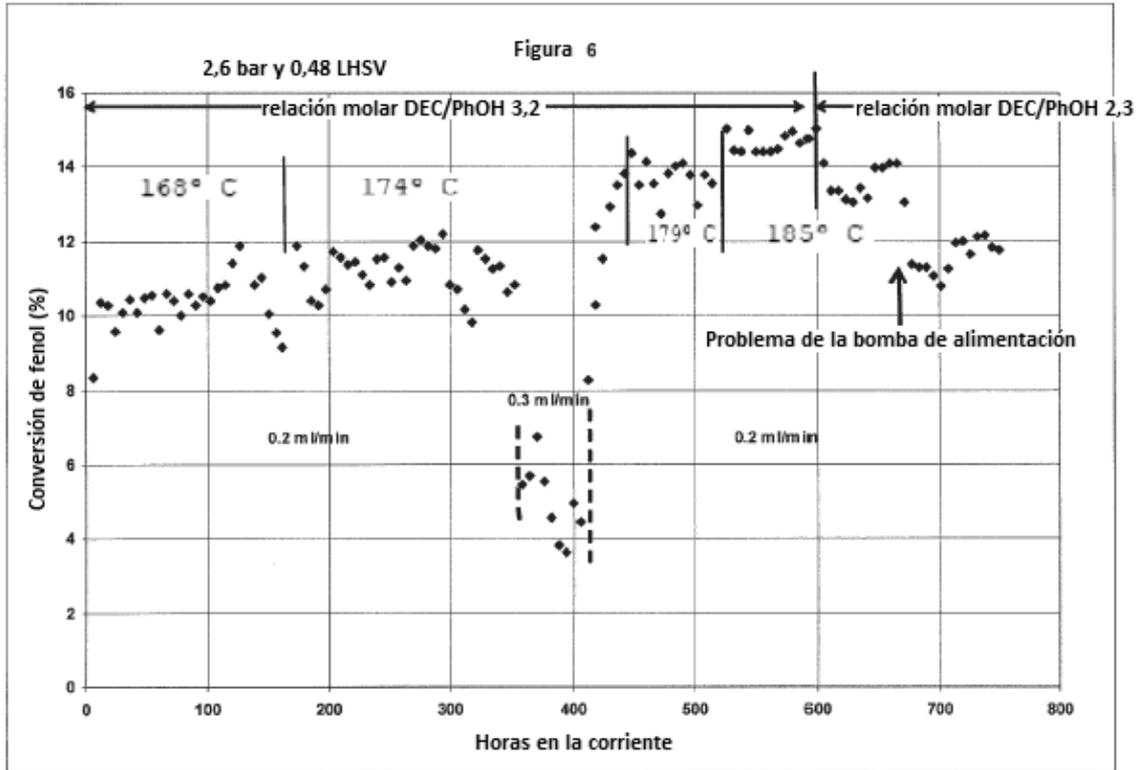


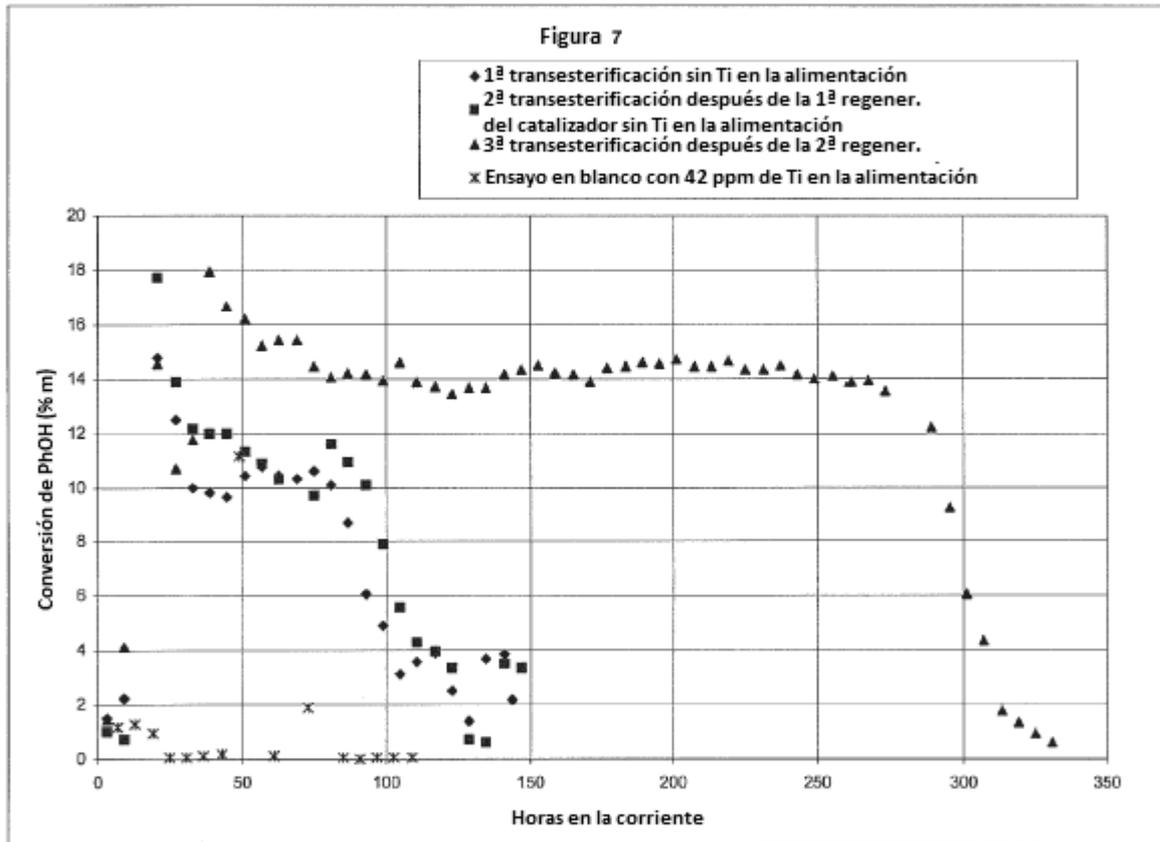
Figura 3

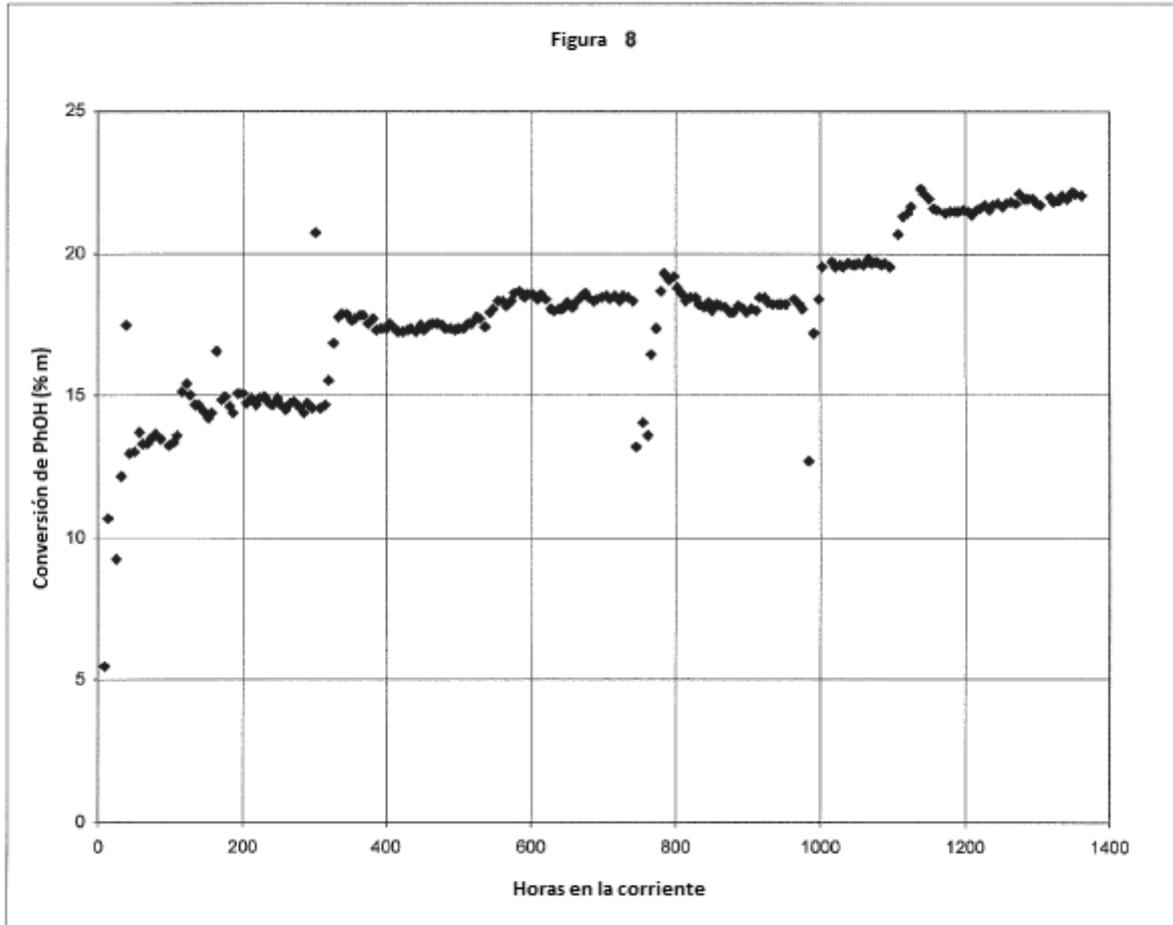


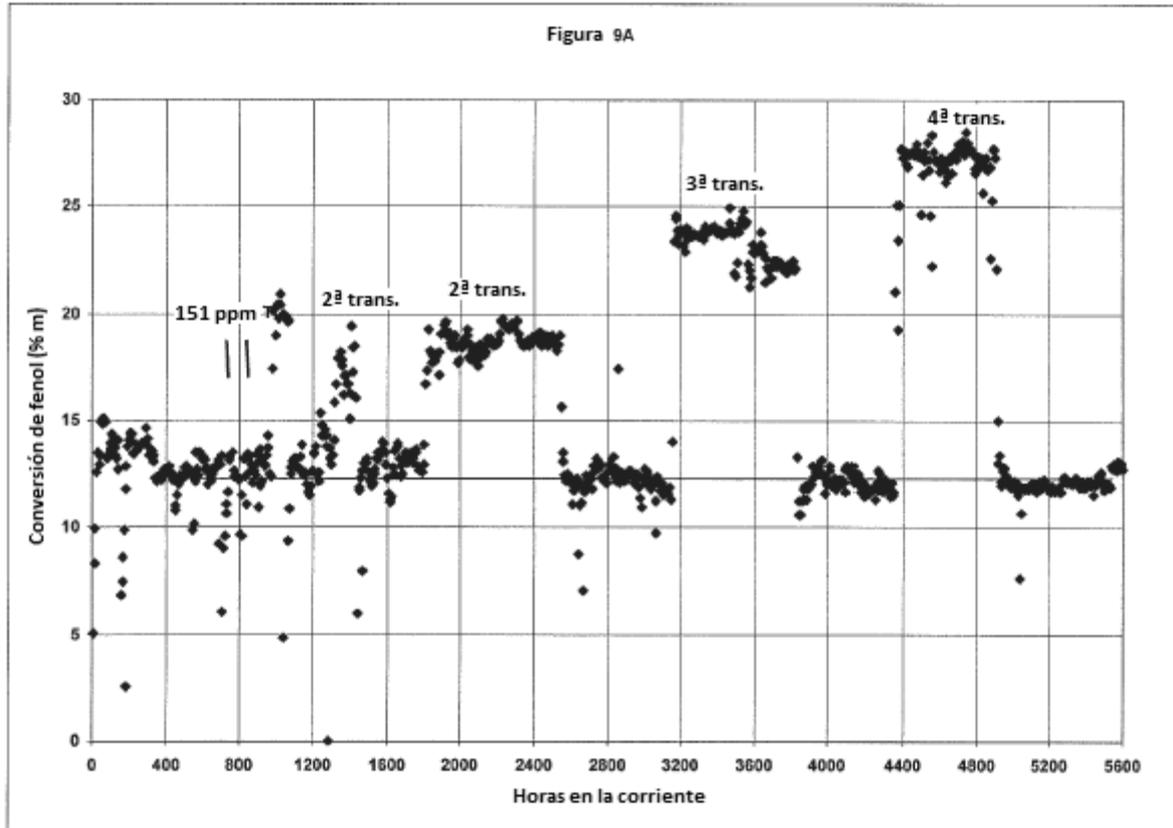


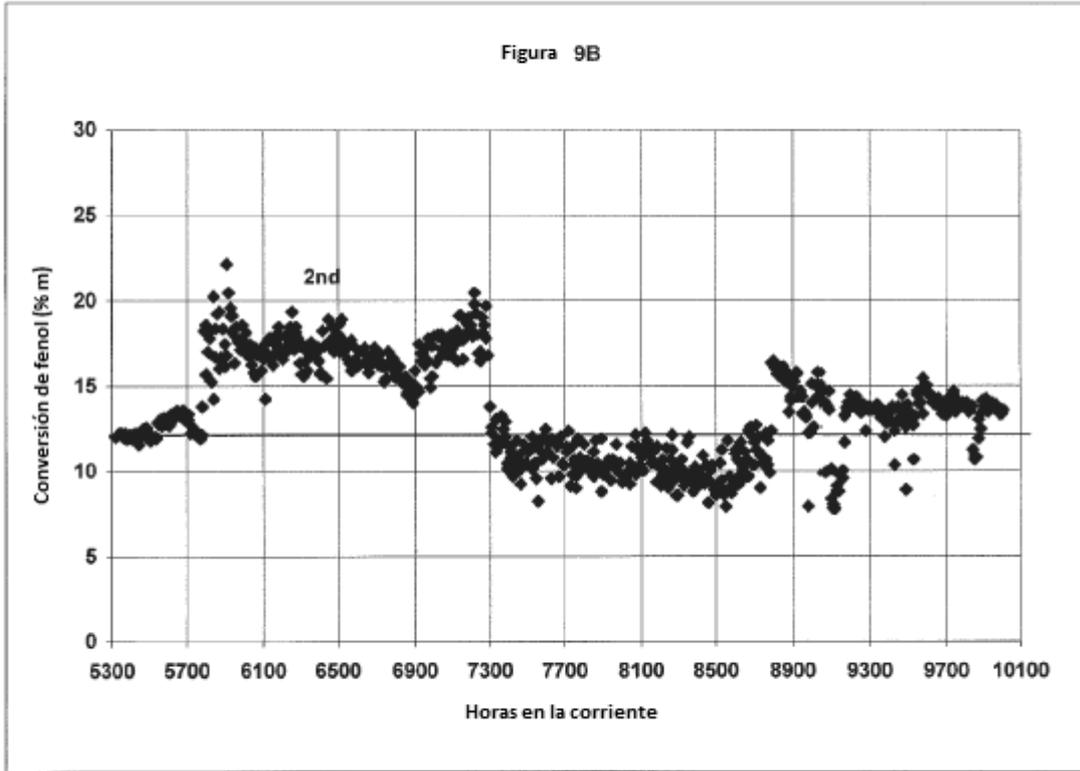


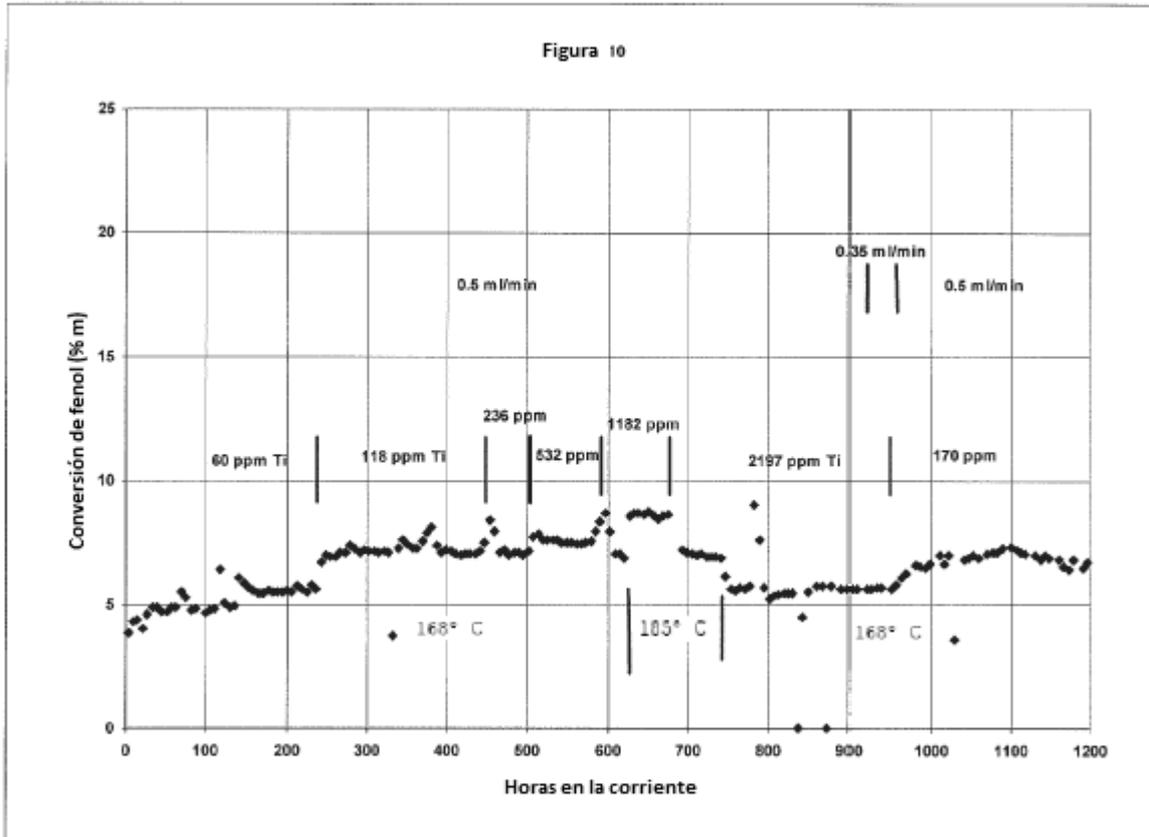


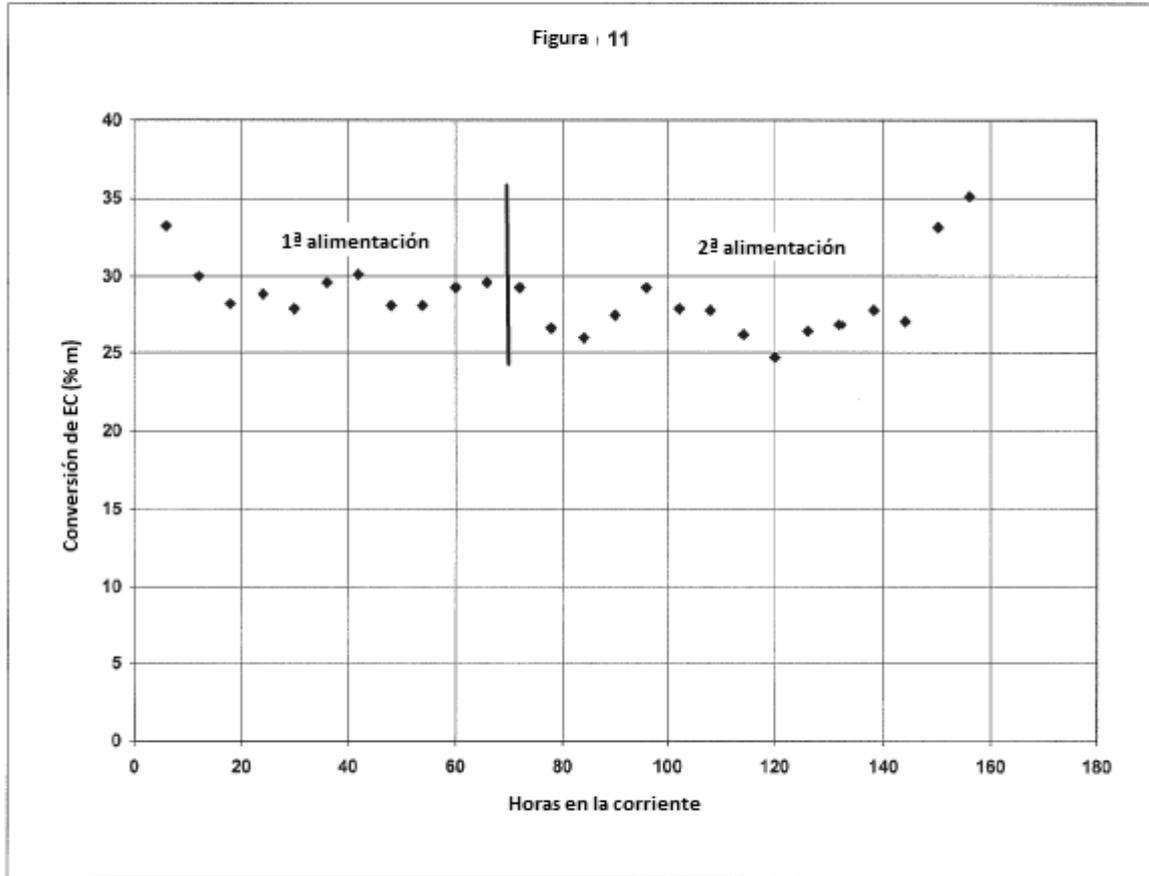


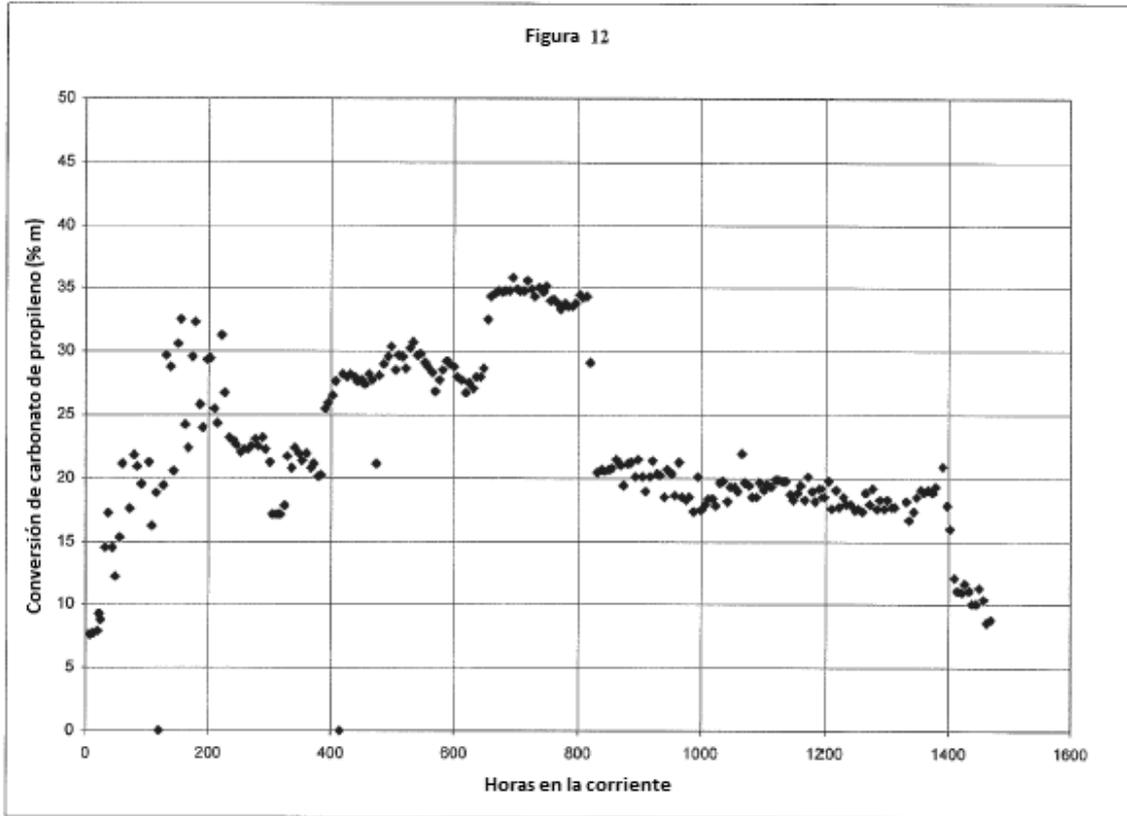


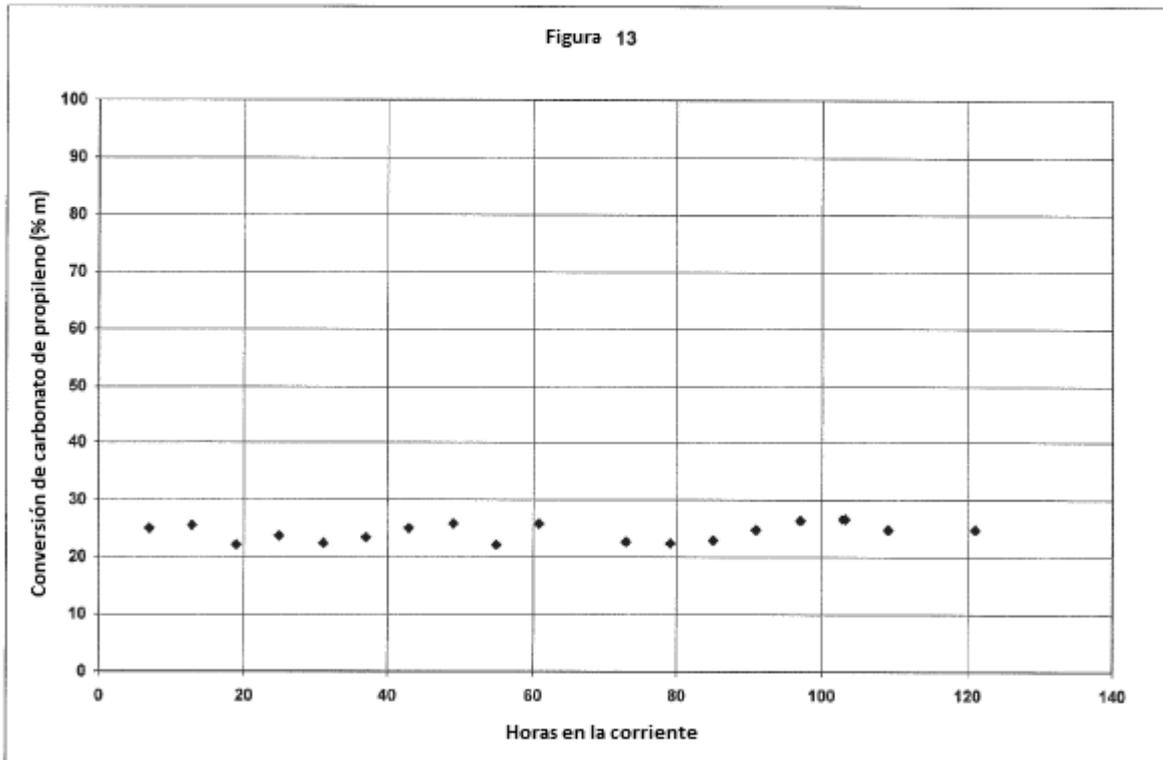












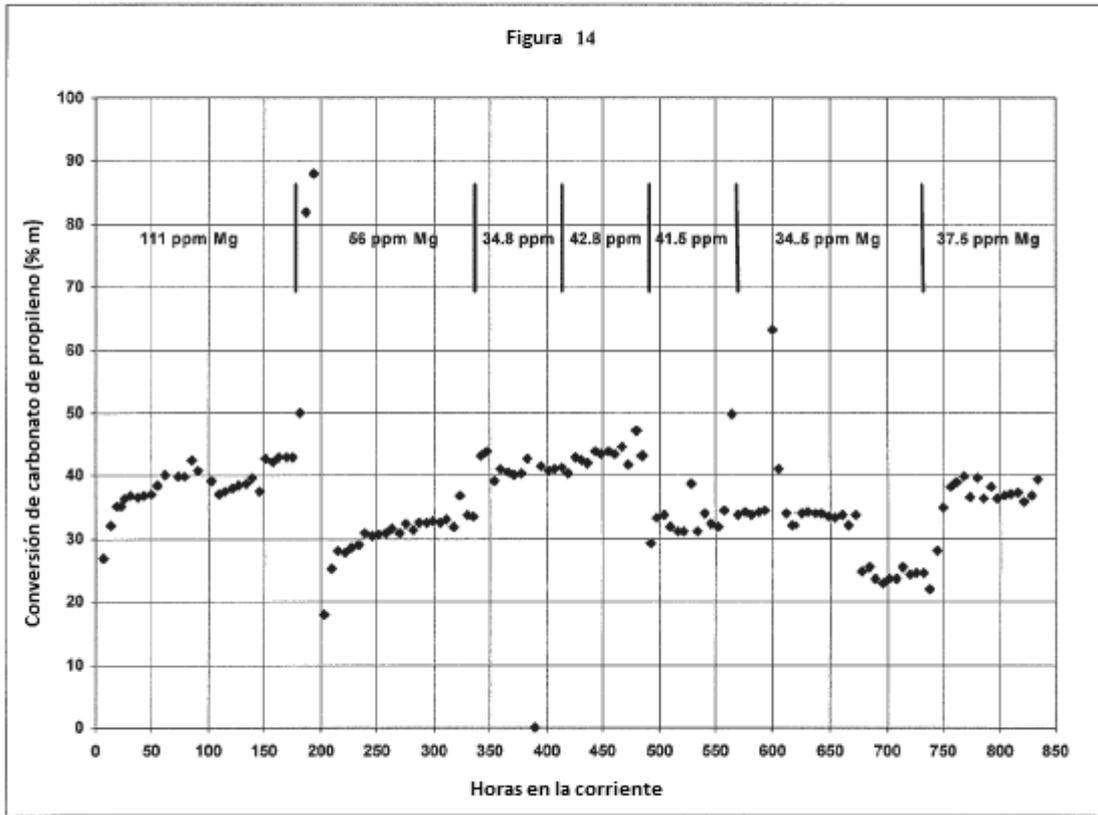
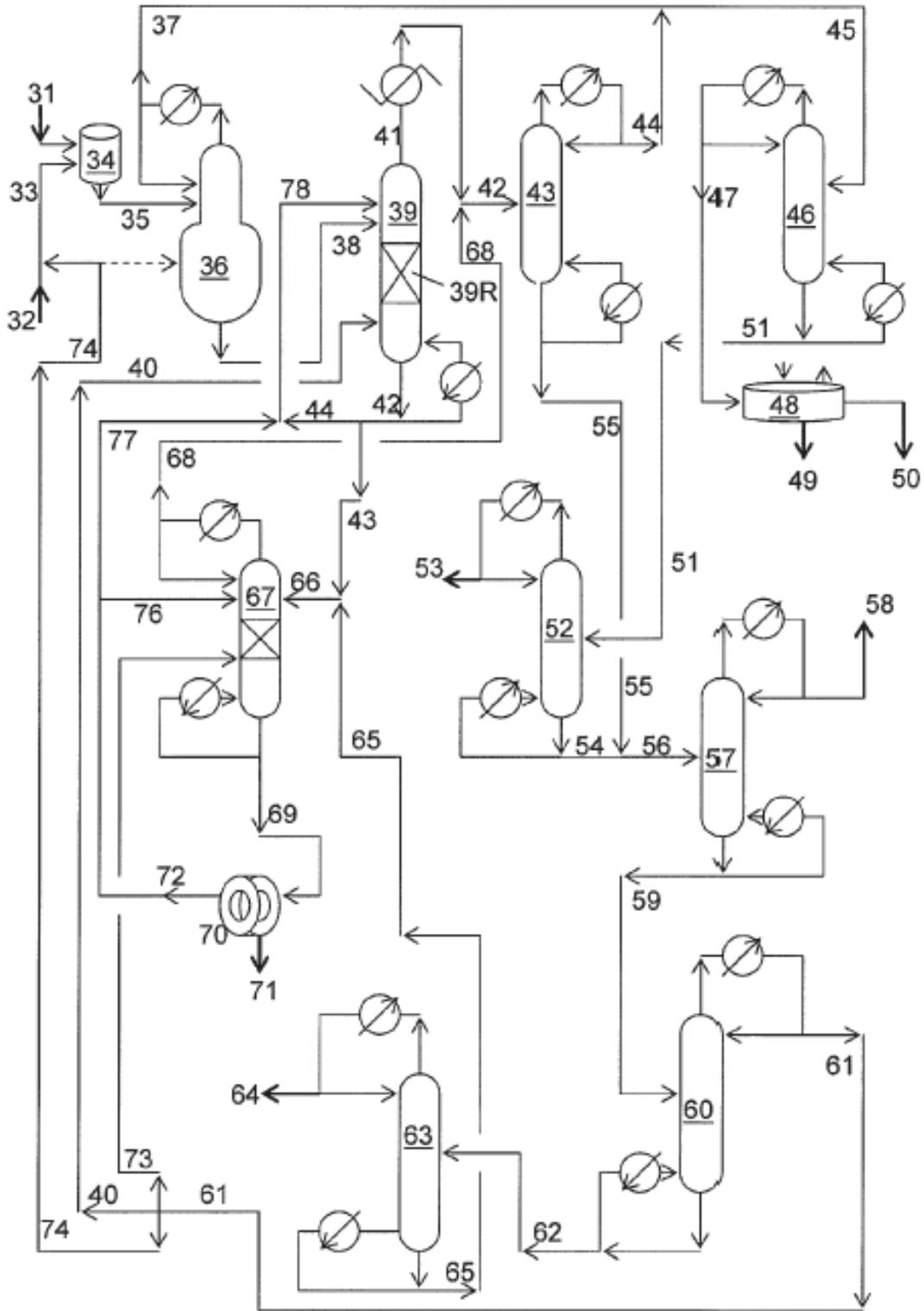
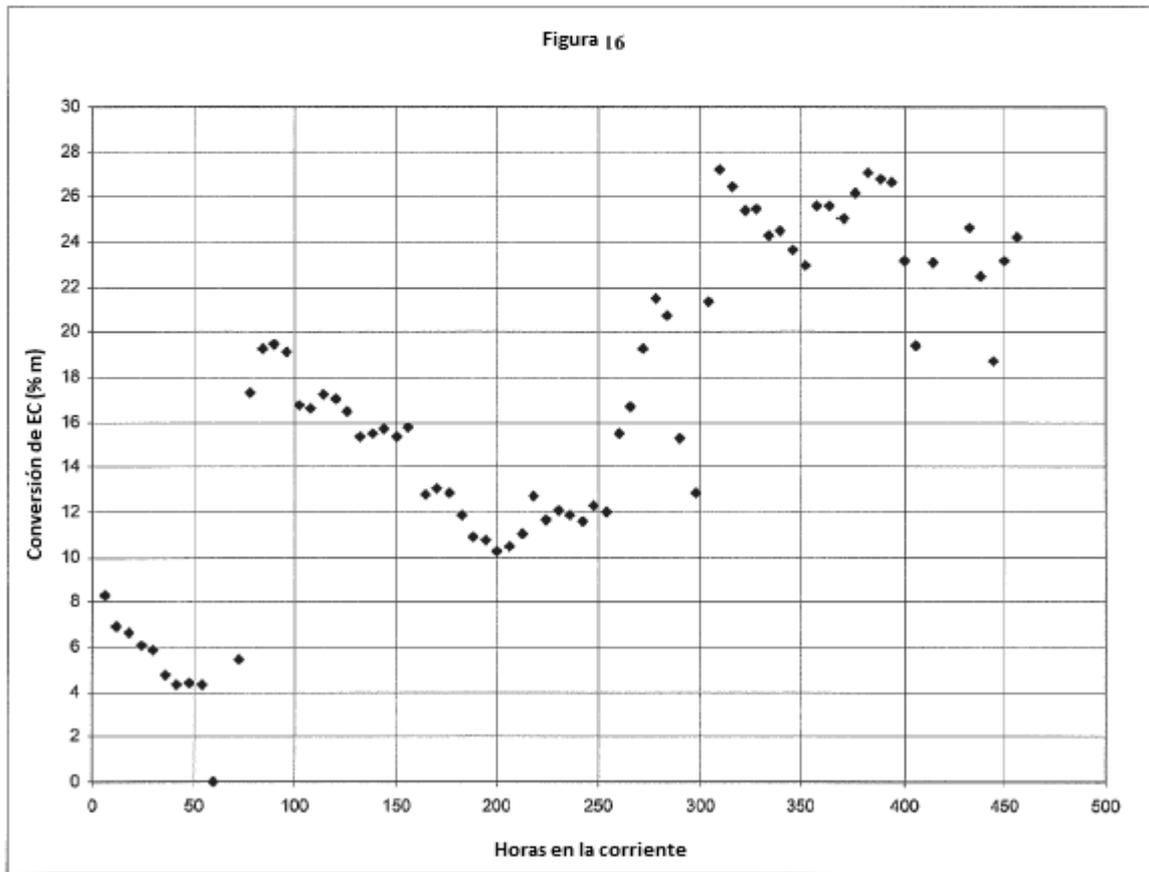


Figura 15





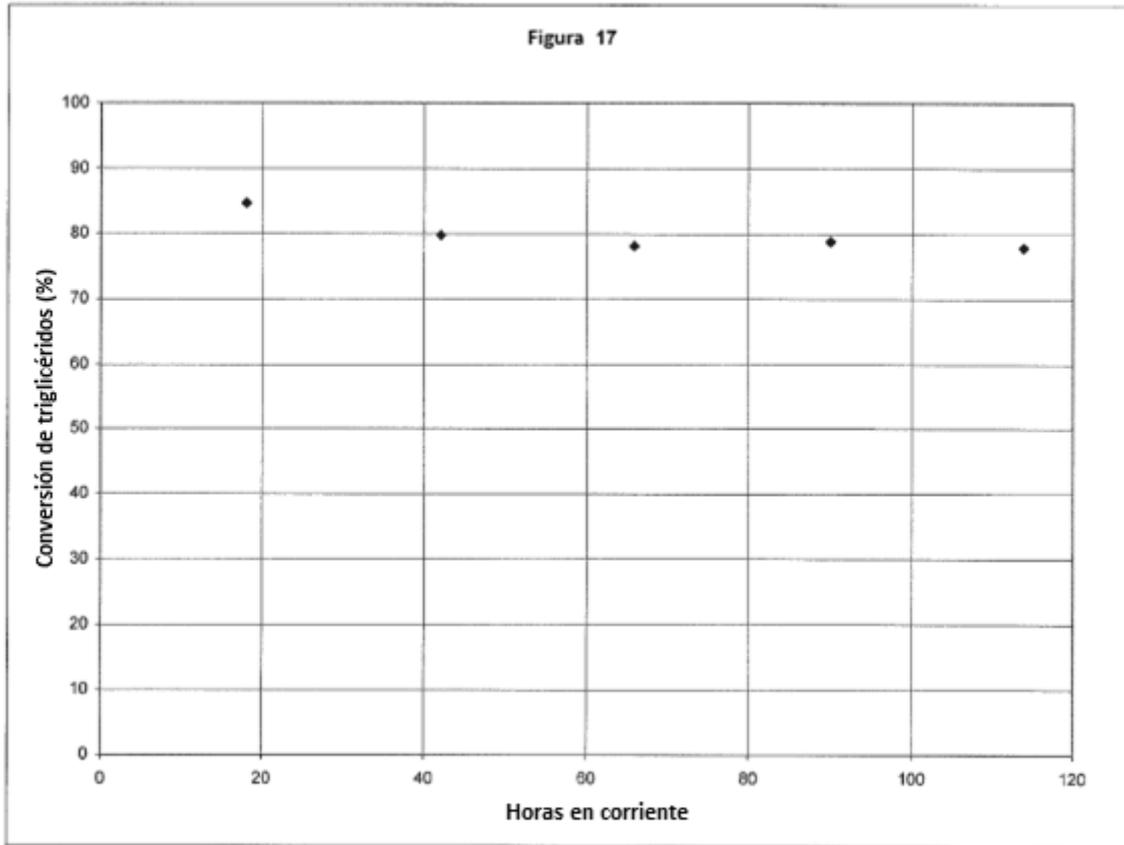


Figura 18

