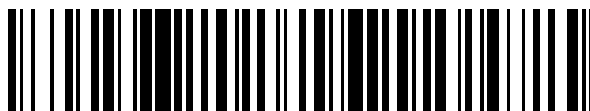


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 226**

51 Int. Cl.:

**C07C 68/06** (2006.01)

**C07C 69/96** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2009** **E 09007511 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015** **EP 2135857**

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

30 Prioridad:

**21.06.2008 DE 102008029514**

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

**09.07.2015**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH  
(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Strasse 10  
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**DÜX, ANDRE;  
OLF, GÜNTHER, DR.;  
HALLENBERGER, KASPAR;  
RONGE, GEORG, DR.;  
LEIBERICH, RICARDA, DR.;  
EYNDE, JOHAN VANDEN;  
WUYTACK, WIM;  
OOMS, PIETER, DR. y  
RECHNER, JOHANN, DR.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 540 226 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

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

Es objetivo de la invención un procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo a partir de carbonatos de dialquilo y compuestos aromáticos de hidroxilo usando al menos dos columnas de reacción, una etapa de procedimiento para la recuperación del carbonato de dialquilo usado en la reacción y para la separación del alcohol de reacción, una o varias etapas de procedimiento para la separación de los subproductos que se producen en el procedimiento con un punto de ebullición entre el del carbonato de dialquilo y del carbonato de alquilarilo formado durante la preparación del carbonato de diarilo, así como una etapa de procedimiento para la ulterior purificación del carbonato de diarilo obtenido de las columnas de reacción.

La preparación de ésteres de ácidos carbónicos aromáticos y alifáticos-aromáticos (carbonatos) por transesterificación a partir de ésteres de ácido carbónico alifático y compuestos aromáticos de hidroxilo es conocida en principio. En este caso, se trata de una reacción en equilibrio, en donde la situación del equilibrio se desplaza casi completamente en dirección de los carbonatos alifáticamente sustituidos. Por ello, es relativamente fácil preparar carbonatos alifáticos a partir de carbonatos aromáticos y alcoholen. Sin embargo, a fin de realizar la reacción en sentido inverso en dirección de los carbonatos aromáticos, es necesario desplazar el equilibrio que está ubicado muy desfavorablemente de modo efecto al lado de los carbonatos aromáticos, en donde no sólo se deben usar catalizadores muy activos, sino también realizaciones de procedimientos apropiadas.

Se sabe cómo realizar tales reacciones en equilibrio en columnas y desplazarlas de esta manera ventajosamente en dirección de la formación deseada de producto (por ejemplo, U. Block, Chem.-Ing. Techn. 49, 151 (1977); DE- OS 38 09 417; B. Schleper, B. Gutsche, J. Wnuck y L. Jeromin, Chem.-Ing.-Techn. 62, 226 (1990); Ullmans Encyclopädie der Techn. Chemie, 4. ed., vol. 3; p. 375 ff. 1973).

En los procedimientos conocidos, por ello se produce la transesterificación también preferentemente de forma continua en el sentido de una transesterificación en contracorriente en una o varias columnas de reacción.

Los procedimientos conocidos de la literatura como por ejemplo, los documentos EP-A 461 274, DE-A 42 26 755, DE-A 42 26 756, describen, sin embargo, por lo general, sólo aquellas etapas de procedimiento en las que la reacción en el carbonato de diarilo tiene lugar por transesterificación y/o desproporción. En los documentos WO-A 2006/033291, EP-A 1 775 280, EP-A 1 767 516, EP-A 1 767 517, EP-A 1767 518, EP-A 1 762 559 y EP-A 1 762 560, se brindan además indicaciones respecto de las formas de realización de aparatos de columnas de reacción para la preparación de carbonatos de diarilo. Pero para la rentabilidad de un procedimiento no son sólo relevantes las etapas de procedimiento en el área de la reacción, sino en parte en mayor medida las posteriores etapas para la elaboración. Respecto de ello, en la bibliografía sólo se hallan hasta ahora sólo pocas informaciones.

Como la preparación de los carbonatos de diarilo por reacción de un compuesto aromático de hidroxilo con un carbonato de dialquilo según las experiencias es energéticamente muy costosa, las medidas para la reducción del consumo de energía asimismo desempeñan un papel importante. También la bibliografía actualmente existente brinda poca información al respecto.

El documento EP-A 781 760 describe un procedimiento continuo para la preparación de carbonatos aromáticos por reacción de un carbonato de dialquilo con un compuesto aromático de hidroxilo en presencia de un catalizador, eliminación continua del carbonato producido en la reacción, los subproductos alcohólicos, del carbonato de dialquilo y del compuesto aromático de hidroxilo, en donde el carbonato de dialquilo y el compuesto aromático de hidroxilo se vuelve a llevar a la reacción. Sin embargo, no se describe cómo se produce la separación del carbonato de dialquilo usado en la reacción del subproducto alcohólico (alcohol de reacción). Pero esta etapa, según las experiencias, es muy energética y costosa, en especial cuando el carbonato de dialquilo y el alcohol de reacción son muy difíciles de separar entre sí. Además, el aislamiento del carbonato de diarilo después de la reacción no se describe, pero que por los elevados requerimientos de pureza es muy costoso. Además, tampoco se dan datos respecto de posibles recortes de energía.

El documento EP-A 1 638 917 describe un procedimiento para la recuperación de un producto proveniente de una corriente de residuos por puesta en contacto con un alcohol alquílico, en donde el producto recuperado contiene carbonato de diarilo, alcohol aromático, salicilato de alquilo y alcohol alquílico. En el procedimiento descrito, es desventajoso, por un lado, que la reacción se realice en tres etapas, con lo cual se vuelve muy costoso. Por el otro, se producen corrientes de residuos de alto punto de ebullición en dos lugares. Por separación del catalizador antes del aislamiento del carbonato de diarilo, se produce ya esta primera corriente de residuos, en la elaboración siguiente, existente en dos columnas de destilación la segunda corriente de residuos. Así, la elaboración para el aislamiento del carbonato de diarilo es muy costosa tanto en cuanto a aparatología como energéticamente. Además, la calidad del carbonato de diarilo así preparado es muy mala con un 99,5 % en peso y es cuestionable una idoneidad para la preparación de policarbonato. Tampoco se describe la separación de la mezcla de alcohol de reacción y carbonato de dialquilo producida en la reacción.

El documento WO-A 2005/000776 describe un procedimiento para la preparación de un éter de alquilarilo, que se

forma en la reacción de un carbonato de dialquilo con un compuesto aromático de hidroxilo. En este procedimiento, se obtiene además carbonato de diarilo. La construcción del procedimiento comprende tres columnas de reacción y otras dos columnas de destilación para aislamiento del éter de alquilarilo. El hecho de que, en el procedimiento aquí descrito, se pretende una purificación dirigida del éter de alquilarilo, se puede concluir que la cantidad formada en la reacción es elevada. Sin embargo, en la preparación de carbonatos de diarilo, la obtención de un éter de alquilarilo de alta pureza no se halla en primer plano, sino que más bien se ha de desear una formación lo más escasa posible de este subproducto que se produce en esta transesterificación. Además, la realización de la reacción con tres etapas de reacción es muy costosa y respecto de la elaboración del carbonato de diarilo y la separación de la mezcla producida en la reacción que contiene carbonato de dialquilo y alcohol de reacción, no se brindan datos. También en el documento EP-A 1 237 842 se describe un procedimiento comparable, por lo cual respecto a ello también rigen las desventajas ya mencionadas.

El documento WO-A 2004/016577 describe un procedimiento para la preparación de carbonatos aromáticos partir de carbonato de dialquilo y de un compuesto aromático de hidroxilo en presencia de un catalizador en varias zonas de reacción separadas y conectadas en serie de una disposición de reactores, en donde el calor de condensación producido en la condensación de la corriente de vapor de la última zona de reacción se usa para el calentamiento de la corriente líquida introducida en la primera zona de reacción. Sin embargo, es desventajosa en este procedimiento la costosa disposición de los reactores. Además, la integración energética de este procedimiento es digna de mejora y sólo se limita a la reacción de la etapa de procedimiento. No se describen las etapas posteriores para la elaboración.

El documento JP-A 2002-020351 describe un procedimiento discontinuo para la preparación de carbonato de diarilo, del que se puede usar calor para la generación de vapor. Sin embargo, es desventajosa en este procedimiento la realización discontinua, así como la disposición de los reactores usados para la reacción con una columna de destilación colocada. Las etapas posteriores para la elaboración no se describen.

El documento EP 1 795 522 A1 revela un procedimiento para la preparación de un carbonato de diarilo a partir de un carbonato de dialquilo y un compuesto aromático de hidroxilo, en donde el vapor que se produce en la parte superior de una primera columna de reacción (columna A) se lleva a un condensador y se usa el valor allí obtenido para el calentamiento de una corriente de educto. El nivel de energía allí disponible, sin embargo, no es posible para una integración de la energía según la presente reivindicación.

AGRAWAL, R.; FIDKOWSKI, Z. T.: "On the Use of Intermediate Reboilers in the Rectifying Section and Condensers in the Stripping Section of a distillation Column" IND. ENG. CHEM. RES., Bd. 35, 1996, páginas 2801-2807 describe una destilación con el uso de un condensador intermedio en la parte de refuerzo de la columna de destilación.

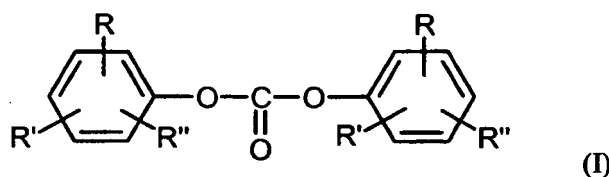
Conforme a ello, también existía la necesidad de proporcionar un procedimiento para la preparación de carbonatos aromáticos, con preferencia, carbonatos de diarilo, que comprende una elaboración de producto y corrientes de residuos, que no presenta las desventajas antes mencionadas y en el que es posible una integración de energía de modo eficaz respecto de los procedimientos conocidos previamente mencionados, o bien, se puede lograr una integración mejorada de la energía.

El objetivo en que se basaba la invención consistía según ello en proporcionar un procedimiento para la preparación de carbonatos aromáticos, con preferencia, carbonatos de diarilo, que comprende una elaboración de producto y corrientes de residuos y en el que es posible una integración de energía de modo eficaz respecto de procedimientos conocidos, o bien, se puede lograr una integración mejorada de la energía.

Sorprendentemente se halló que un procedimiento para la preparación de al menos un carbonato de diarilo a partir de al menos un carbonato de dialquilo y al menos de un compuesto aromático de hidroxilo como se define en la reivindicación 1 permite tanto una elaboración de producto y corrientes de residuos como también una integración de energía eficaz.

Por ello, es objetivo de la presente invención un procedimiento para la preparación de al menos un carbonato de diarilo a partir de al menos un carbonato de dialquilo y al menos de un compuesto aromático de hidroxilo como se define en la reivindicación 1.

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



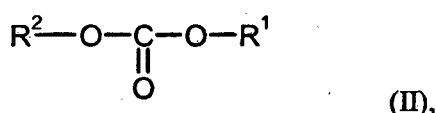
en donde R, R' y R'' representan, de modo independiente entre sí, H, alquilo C1-C34 opcionalmente sustituido, lineal o ramificado, con preferencia alquilo C1-C6, con preferencia especial, alquilo C1-C4, alcoxi C1-C34, con preferencia, alcoxi C1-C6, con preferencia especial, alcoxi C1-C4, cicloalquilo C5-C34, alquilarilo C7-C34, arilo C6-C34 o un radical halógeno, con preferencia, un radical cloro y R, R' y R'' pueden ser iguales o diferentes de los dos lados de la fórmula (I). R también puede ser -COO-R'', en donde R'' H, puede ser alquilo C1-C34 dado el caso ramificado, con preferencia alquilo C1-C6, con preferencia especial, alquilo C1-C4, alcoxi C1-C34, con preferencia, alcoxi C1-C6, con preferencia especial, alcoxi C1-C4, cicloalquilo C5-C34, alquilarilo C7-C34 o arilo C6-C34. Con preferencia, R, R' y R'' de los dos lados de la fórmula (I) son iguales. Con preferencia muy especial, R, R' y R'' representan H.

Los carbonatos de diarilo de la fórmula general (I) son, por ejemplo: carbonato de difenilo, carbonatos de metilfenilfenilo y carbonatos de di-(metilfenilo), también como mezcla, en donde la posición del grupo metilo en los anillos fenilo puede ser cualquiera, así como carbonatos de dimetilfenil-fenilo y carbonatos de di-(dimetilfenilo), también como mezcla, en donde la posición de los grupos metilo en los anillos fenilo puede ser cualquiera, carbonatos de clorofenil-fenilo y carbonatos de di-(cloro-fenilo), en donde la posición del grupo metilo en los anillos fenilo puede ser cualquiera, carbonato de 4-etilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-etilfenilo), carbonato de 4-n-propilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-propilfenilo), carbonato de 4-iso-propilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-iso-propilfenilo), carbonato de 4-n-butilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-butilfenilo), carbonato de 4-iso-butilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-iso-butilfenilo), carbonato de 4-ter-butilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-ter-butilfenilo), carbonato de 4-n-pentilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-pentilfenilo), carbonato de 4-n-hexilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-hexilfenilo), carbonato de 4-iso-octilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-iso-octilfenilo), carbonato de 4-n-nonilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-nonilfenilo), carbonato de 4-ciclohexilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-ciclohexil-fenilo), carbonato de 4-(1-metil-1-feniletíl)-fenil-fenilo, carbonato de di-[4-(1-metil-1-feniletíl)-fenilo], carbonato de bifenil-4-il-fenilo, carbonato de di-(bifenil-4-ilo), carbonato de (1-naftil)-fenilo, carbonato de (2-naftil)-fenilo, carbonato de di-(1-naftilo), carbonato de di-(2-naftilo), carbonato de 4-(1-naftil)-fenil-fenilo, carbonato de 4-(2-naftil)-fenil-fenilo, carbonato de di-[4-(1-naftil)fenilo], carbonato de di-[4-(2-naftil)fenilo], carbonato de 4-fenoxifenil-fenilo, carbonato de di-(4-fenoxifenilo), carbonato de 3-pentadecilfenil-fenilo, carbonato de di-(3-pentadecilfenilo), carbonato de 4-tritilfenilfenilo, carbonato de di-(4-tritilfenilo), carbonato de metilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(metilsalicilato), carbonato de etilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(etilsalicilato), carbonato de n-propilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(n-propilsalicilato), carbonato de iso-propilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(iso-propilsalicilato), carbonato de n-butilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(n-butilsalicilato), carbonato de iso-butilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(iso-butilsalicilato), carbonato de ter-butilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(ter-butilsalicilato), carbonato de di-(fenilsalicilato) y carbonato de di-(bencilsalicilato).

Los carbonatos de diarilo preferidos son: carbonato de difenilo, carbonato de 4-ter-butilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-ter-butilfenilo), carbonato de bifenil-4-il-fenilo, carbonato de di-(bifenil-4-ilo), carbonato de 4-(1-metil-1-feniletíl)-fenil-fenilo y carbonato de di-[4-(1-metil-1-feniletíl)-fenilo].

Se prefiere en especial el carbonato de difenilo.

Los carbonatos de dialquilo usados con preferencia en el marco de la invención son aquellos de la fórmula (II)



en donde R1 y R2 representan, de modo independiente entre sí, alquilo C1-C34 lineal o ramificado, con preferencia, alquilo C1-C6, con preferencia especial, alquilo C1-C4. En este caso, R1 y R2 pueden ser iguales o diferentes. Con preferencia, R1 y R2 son iguales.

Alquilo C1-C4 en el marco de la invención representa, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, alquilo C1-C6, más allá de ello, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metil-butilo, neo-pentilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo, alquilo C1-C34 más allá de ello, por ejemplo, n-heptilo y n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo. Lo mismo rige para el correspondiente radical alquilo, por ejemplo, en radicales aralquilo o bien alquilarilo. Los radicales alquilenos en los correspondientes radicales hidroxialquilo o aralquilo bien alquilarilo representa, por ejemplo, los correspondientes radicales alquilenos anteriores.

Arilo representa un radical aromático carbocíclico con 6 a 34 átomos de carbono de la estructura. Lo mismo rige para la parte aromática de un radical arilalquilo, también mencionado radical aralquilo, así como para componentes arilo de grupos más complejos como, por ejemplo, radicales arilcarbonilo.

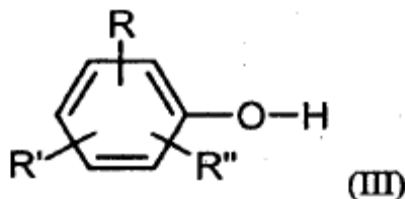
Arilalquilo o bien aralquilo significa en cada caso, de modo independiente, un radical alquilo de cadena lineal, ramificada o no ramificada según la definición anterior que puede estar mono-, polisustituido o completamente

sustituido por radicales arilo según la definición previa.

Las enumeraciones previas se han de comprender a modo de ejemplo y no como limitación.

- 5 Los carbonatos de dialquilo preferidos son carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de di(n-propilo), carbonato de di(iso-propilo), carbonato de di(n-butilo), carbonato de di(sec-butilo), carbonato de di(ter-butilo) o carbonato de dihexilo. Se prefieren en especial carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo. Se prefiere muy especialmente el carbonato de dimetilo.

Los compuestos aromáticos de hidroxilo apropiados en el marco de la invención son preferentemente aquellos de la fórmula general (III)



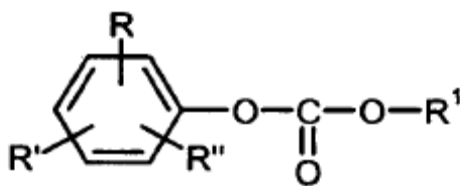
- 10 en donde R, R' y R'', de modo independiente entre sí, pueden tener el significado mencionado para la fórmula general (I).

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

- 20 Los compuestos de diario preferidos son fenol, 4-ter-butilfenol, bifenil-4-ol y 4-(1-metil-1-feniletil)-fenol.

Se prefiere en especial el fenol.

Los carbonatos de alquilarilo obtenidos en el marco de la invención como productos intermediarios son preferentemente aquellos de la fórmula general (IV)



- 25 en donde R, R' y R'' pueden tener el significado mencionado para la fórmula general (I) y R¹ el significado mencionado para la fórmula general (II).

- 30 Los carbonatos de alquilarilo preferidos son carbonato de metil-fenilo, carbonato de etil-fenilo, carbonato de propil-fenilo, carbonato de butilfenilo y carbonato de hexil-fenilo, carbonato de metil-(o-cresilo), carbonato de metil-(p-cresilo), carbonato de etil-(o-cresilo), carbonato de etil-(p-cresilo), carbonato de metil- o etil-(p-clorofenilo). Los carbonatos de alquilarilo de especial preferencia son carbonato de metil-fenilo y carbonato de etil-fenilo. Se prefiere muy especialmente el carbonato de metil-fenilo.

Tanto los carbonatos de dialquilo apropiados para el procedimiento según la invención como también los compuestos aromáticos de hidroxilo son conocidos por el experto y se pueden obtener en comercios o se pueden preparar por procedimientos asimismo conocidos por el experto.

- 35 En el procedimiento según la invención, se usan los compuestos aromáticos de hidroxilo y el o los carbonatos de dialquilo preferentemente en la relación molar de 1 : 0,1 a 1 : 10, con preferencia especial, de 1 : 0,2 a 1 : 5, con preferencia muy especial, de 1 : 0,5 a 1 : 3 en la primera columna de reacción. En este caso, la relación molar dada no considera el reflujo del compuesto aromático de hidroxilo o carbonato de dialquilo en la columna de reacción a

través de uno o varios condensadores superiores o uno o varios evaporadores inferiores eventualmente existentes.

El procedimiento según la invención se lleva a cabo en al menos dos columnas de reacción.

Como primera y segunda columna de reacción o dado el caso tercera u otras columnas, el experto en el arte tiene en cuenta columnas conocidas. Ellas son, por ejemplo, columnas de destilación o de rectificación, con preferencia, columnas de destilación reactiva o bien columnas de rectificación reactivas.

La primera columna de reacción contiene al menos una parte de refuerzo en la parte superior de la columna y al menos una zona de reacción por debajo de la parte de refuerzo que presenta al menos dos secciones. Cada una de las dos secciones presenta, de modo independiente entre sí, con preferencia 0 a 20, con preferencia 0,1 a 20 etapas teóricas. En formas de realización preferidas, al menos una parte de refuerzo de la primera columna de reacción está equipada con al menos un condensador intermedio. El condensador intermedio está dispuesto, con preferencia, entre las dos secciones de la parte de refuerzo. En este caso, la parte de refuerzo está dividida en una parte de refuerzo superior y una inferior. Una sección en el marco de la invención se caracteriza porque por debajo y/o por encima de esta sección se halla un sitio de alimentación y/o de extracción.

La primera columna de reacción se opera preferentemente a contracorriente, en donde con preferencia, en al menos una zona de reacción de esta columna, el compuesto aromático de hidroxí se lleva líquido desde la parte superior a la inferior y el carbonato de dialquilo se lleva en forma gaseosa contrariamente a esta corriente líquida. En este caso, la primera columna de reacción se opera preferentemente de modo tal que dosifica al menos en una zona de reacción, con preferencia en el tercio superior de la zona de reacción, una o varias corrientes que contienen el compuesto aromático hidroxí y catalizador de transesterificación dado el caso disuelto, con preferencia, con la temperatura imperante en este sitio de la columna, líquido o sólo con una escasa proporción gaseosa, en donde la proporción gaseosa es de menos del 20 % en peso. Además, se introducen una o varias corrientes que contienen carbonato de dialquilo en la zona de reacción, con preferencia en el tercio inferior de esta zona de reacción, en donde la dosificación se realiza, con preferencia, en forma gaseosa o sobrecalentada. En formas de realización preferidas, el sobrecalentamiento de la corriente de vapor puede ser de 0 a 50 °C. Además, la temperatura del punto de rocío se rige preferentemente por la presión existente en la zona de reacción en el sitio de dosificación de la correspondiente corriente que contiene carbonato de dialquilo.

Después de pasar por la o las zonas de reacción, se extrae el alcohol alquílico formado durante la reacción, después de pasar la o las partes de refuerzo, en la parte superior de la primera columna de reacción. En el caso del alcohol alquílico formado durante la reacción, también denominado alcohol de reacción, se trata en el marco de la invención del alcohol liberado en la transesterificación, con preferencia R1-OH o bien R2-OH, en donde R1 y R2 tienen el significado mencionado para la fórmula general (II). La corriente extraída en la parte superior de la primera columna de reacción contiene en general adicionalmente al alcohol alquílico formado durante la reacción también carbonato de dialquilo excedente o no reaccionado y compuestos secundarios de bajo punto de ebullición tales como, por ejemplo, dióxido de carbono o éter de dialquilo. En virtud de la o de las partes de refuerzo existentes, esta corriente contiene sólo escasas cantidades de componentes de mayor punto de ebullición como, por ejemplo, el compuesto aromático de hidroxí. La parte de refuerzo sirve para la separación de los componentes de mayor punto de ebullición coevaporado en la zona de reacción como, por ejemplo, del compuesto aromático de hidroxí o carbonato de alquilarilo de alcoholes de reacción de bajo punto de ebullición o carbonatos de dialquilo. Esto tiene la ventaja de que la separación de los alcoholes alquílicos formados durante la reacción de los carbonatos de dialquilo se puede llevar a cabo en un nivel de temperatura bajo.

La primera columna de reacción es operada en formas de realización preferidas en condiciones de reflujo. Por condiciones de reflujo se ha de entender aquella operación en la que la corriente de vapor en el extremo superior de la parte de refuerzo se condensa parcial o totalmente y el condensado que se produce se vuelve a llevar parcial o totalmente de nuevo como reflujo al extremo superior de la parte de refuerzo. La relación de reflujo es, en este caso, con preferencia, de 0,1 a 20, con preferencia especial, de 0,1 a 10 y con preferencia muy especial, de 0,1 a 3, en donde la relación de reflujo en el marco de la invención corresponde a la relación en peso del vapor extraído del condensado llevado a la columna hasta la parte superior de la columna sin condensado retornado.

En formas de realización preferidas, la primera columna de reacción presenta por debajo de una zona de reacción al menos una parte de separación.

La primera columna de reacción puede estar equipada además, con preferencia, con uno o varios evaporadores de la parte inferior. Al ejecutar la primera columna de reacción con una parte de separación, se usa con preferencia además un evaporador de la parte inferior que evapora total o parcialmente el líquido que corre de la parte de separación. Esta corriente líquida evaporada total o parcialmente se vuelve a llevar total o parcialmente otra vez a la primera columna de reacción. En el caso de una forma de realización sin parte de separación, se evapora en un evaporador de la parte inferior dado el caso empleado el líquido que corre de la zona de reacción total o parcialmente y se vuelve a llevar total o parcialmente otra vez a la primera columna de reacción.

Además, con preferencia, la primera columna de reacción puede presentar en el área de la parte de separación y/o la zona de reacción uno o varios calentadores intermedios o evaporadores intermedios.

En las formas de realización preferidas, en las que al menos una parte de refuerzo de la primera columna de reacción está equipada con al menos un condensador intermedio, la parte de refuerzo de la primera columna de reacción, que está equipada con al menos un condensador intermedio, está dividida en una parte inferior y una parte superior de refuerzo (dos secciones), de las que la parte de refuerzo inferior se halla por debajo del condensador intermedio y la parte de refuerzo superior se halla por encima del condensador intermedio.

El o las partes de refuerzo con al menos un condensador intermedio se pueden alojar en formas de realización preferidas junto con la o las partes de reacción y, dado el caso, al menos una parte de separación en la columna de reacción. En este caso, se conduce la mezcla en forma de vapor que proviene de la o las zonas de reacción desde abajo en una sección inferior de la parte de refuerzo o bien, dado en caso, la parte de refuerzo inferior, en donde tiene lugar un empobrecimiento del compuesto aromático de hidroxil. La mezcla en forma de vapor que viene de esta sección inferior o bien dado el caso de la parte de refuerzo inferior se lleva a un condensador intermedio, donde se condensa parcialmente y el condensado producido se lleva al extremo superior de la sección inferior de la parte de refuerzo o bien, dado el caso, la parte de refuerzo inferior.

En otra forma de realización preferida del procedimiento según la invención, se integra el condensador intermedio no en la primera columna de reacción sino como condensador intermedio separado fuera de la primera columna de reacción.

En otra forma de realización preferida del procedimiento según la invención, se integra el condensador intermedio y la sección superior de la parte de refuerzo no en la columna de reacción sino que se aloja por separado fuera de la primera columna de reacción.

Por debajo de la zona de reacción y de una parte de separación dado en caso existente, se obtiene una mezcla que contiene carbonato de alquilarilo, fenol excedente o no reaccionado, carbonato de diarilo, catalizadores de transesterificación, carbonato de dialquilo, alcohol de reacción y compuestos producidos en la reacción o ya contenidos en los eductos de alto punto de ebullición. Al usar una parte de separación, se reduce el contenido de compuestos de bajo punto de ebullición como, por ejemplo, carbonato de dialquilo y alcohol de reacción, en donde en presencia del catalizador de transesterificación se forman en ciertas circunstancias más carbonato de alquilarilo y/o carbonato de diarilo. La energía necesaria para ello se alimenta preferentemente a través de uno o varios evaporadores.

En todas las secciones de la primera columna de reacción, así como también las columnas descritas a continuación, es decir, tanto la parte de refuerzo, es decir, tanto en la parte de refuerzo y/o dado el caso la parte de separación y/o en la zona de reacción, se pueden usar para lograr la correspondiente separación cuerpos de relleno o empaquetamientos ordenados. Los cuerpos de relleno o bien los empaquetamientos ordenados por usar son los usuales para las destilaciones tal como se describe, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. ed., vol. 2, p. 528 ff. Como ejemplos de cuerpos de relleno se pueden mencionar anillos Raschig o Pall-y Novalox, monturas Berl, Intalex o Torus, cuerpos Interpack y como ejemplos de empaquetamientos ordenados, se han de mencionar empaquetamiento de chapas y tejidos (tales como, por ejemplo, empaquetamientos BX, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak y CY) de distintos materiales tales como vidrio, gres, porcelana, acero inoxidable, plástico. Se prefieren cuerpos de relleno y empaquetamientos ordenados, que presentan una gran superficie, una buena humectación, así como un tiempo de espera suficiente de la fase líquida. Son, por ejemplo, anillos Pall y Novalox, monturas Berl, empaquetamientos BX, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak y CY.

Al usar capas de cuerpos de relleno y/o empaquetamientos estructurados, una sección se puede dividir en varias secciones, cuando la sección presenta más de 4, con preferencia más de 10 y con preferencia especial, más de 15 niveles teóricos.

Alternativamente, también son apropiados fondos de columna, como, por ejemplo, fondos de tamiz, de campana, de válvula, de túneles. En la o las zonas de reacción de la columna de reacción, se prefieren en especial fondos de columna con altos tiempos de permanencia con buen intercambio de sustancia, por ejemplo, fondos de campana, de válvula o de túnel con altas presas de superflujo.

La cantidad teórica de fondos de la zona de reacción de la primera columna de reacción es, con preferencia, de 3 a 50, con preferencia especial, de 10 a 50 y con preferencia muy especial, de 10 a 40. El "hold-up" del líquido es, con preferencia, del 1 al 80%, con preferencia especial, del 5 al 70% y con preferencia muy especial, del 7 al 60% del volumen interno de la columna de la zona de reacción. El diseño más exacto de la o las zonas de reacción, de la parte de separación para usar dado el caso y de la o las partes de refuerzo puede ser realizado por el experto.

En la primera columna de reacción, el diámetro de la columna en el área de la zona de reacción se rige, sin embargo, sólo con limitaciones según el caudal de gas. También es influido por el "hold-up" por realizar.

Al usar fondos de tiempo de espera, el nivel del líquido sobre los fondos debería ser, con preferencia, de 50 a 1000, con preferencia especial, de 100 a 500 y con preferencia muy especial, de 100 a 250 mm, a fin de limitar la pérdida de presión de la columna a una medida conveniente. La pérdida de presión de la columna debería ser, con preferencia, inferior al 50, con preferencia especial, inferior al 30 y con preferencia muy especial, inferior al 25 % de

la presión en la parte superior.

En estas condiciones marco, el factor F en la columna está, con preferencia, entre 0,05 y 2,5, con preferencia entre 0,05 y 1,5 y, con preferencia especial, entre 0,08 y 1 Pa<sup>0.5</sup>. La distancia al fondo puede ser, con preferencia, de 250 a 1500 mm, con preferencia especial, de 300 a 1000 y con preferencia muy especial, de 500 a 1000 mm. El factor F es una magnitud para la carga hidrodinámica de la columna del lado del gas y se calcula de la siguiente manera:

factor F = densidad del gas<sup>1/2</sup> • velocidad del gas

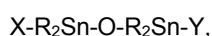
Un diseño de columna apropiado de las restantes columnas de destilación y/o de reacción usadas en el procedimiento, que también comprende tanto el establecimiento de la altura de la columna, del diámetro de la columna, la selección de las piezas añadidas de la columna como también el dimensionamiento de los conductos de alimentación y extracción, es conocido para el experto y se puede extraer de la bibliografía pertinente (por ejemplo, Distillation Design, Henry Z. Kister, Mc Gra Hill; Distillation Operation, Henry Z. Kister, Mc Gra Hill; Perry's Chemical Engineering Handbook; Perry & Green).

La temperatura de la o las zonas de reacción está preferentemente en el intervalo de 100 a 300 °C, con preferencia especial, de 120 a 250 °C, con preferencia muy especial, de 150 a 240 °C. En formas de realización preferidas, en la zona de reacción se regula una temperatura de reacción óptima por un lado por la selección de las condiciones operativas y, por otro lado, por suministro de calor adicional en el área de uno o de varios fondos de reacción. El suministro de calor en los fondos de la reacción se puede producir ya sea por intercambiadores de calor o por fondos de reacción con posible de entrada de calor. Es ventajoso realizar la transesterificación según la invención no sólo a presión, sino también a presión elevada o reducida. La presión de la zona de reacción está, por ello, con preferencia, en el intervalo de 0,5 a 20 bar (absolutos), con preferencia especial, de 0,8 a 15 bar (absolutos), con preferencia muy especial, de 0,9 a 10 bar (absolutos).

Para las etapas de reacción que aparecen en la primera columna de reacción, se pueden usar los catalizadores de transesterificación conocidos de la literatura. Estos son catalizadores de transesterificación conocidos de la literatura para la transesterificación de dialquilcarbonato-fenol como, por ejemplo, compuestos metálicos tales como AlX<sub>3</sub>, TiX<sub>3</sub>, UX<sub>4</sub>, TiX<sub>4</sub>, VOX<sub>3</sub>, VX<sub>5</sub>, ZnX<sub>2</sub>, FeX<sub>3</sub>, PbX<sub>2</sub> y SnX<sub>4</sub>, en donde X representa radicales de halógeno, acetoxi, alcoxi o ariloxi (documento DE-OS 2 58 412). Los catalizadores que se pueden usar con preferencia especial según la invención son compuestos metálicos tales como AlX<sub>3</sub>, TiX<sub>4</sub>, PbX<sub>2</sub> y SnX<sub>4</sub> tales como, por ejemplo, tetracloruro de titanio, tetrametóxido de titanio, tetrafenóxido de titanio, tetraetóxido de titanio, tetraisopropilato de titanio, tetradodecilato de titanio, tetraisooctilato de zinc y triisopropilato de aluminio. Se prefieren muy especialmente los compuestos metálicos TiX<sub>4</sub>. Los compuestos metálicos mencionados se usan preferentemente en cantidades del 0,001 al 5 % en peso, con preferencia del 0,005 al 5 % en peso y con preferencia especial, del 0,01 al 5 % en peso, respecto del peso de la mezcla de reacción para hacer reaccionar.

Halógeno significa en el marco de la invención flúor, cloro o bromo, con preferencia flúor o cloro, con preferencia especial, cloro.

Otros catalizadores que se pueden usar según la invención son compuestos orgánicos de zinc de la fórmula general (R<sup>11</sup>)<sub>4-X</sub>-Sn(Y)<sub>X</sub>, en la que Y representa un radical OCOR<sup>12</sup>, OH u OR, en donde R<sup>12</sup> es alquilo C1-C12, arilo C6-C12 o alquilarilo C7-C13, R<sup>11</sup> tiene, independientemente de R<sup>12</sup> el significado de R<sup>12</sup> y x significa un número entero de 1 a 3, compuestos de dialquilestano con 1 a 12 átomos de C en el radical alquilo o compuestos de bis-(trialquilestano), por ejemplo, acetato de trimilestano, benzoato de trietilestano, acetato de tributilestano, acetato de trifetilestano, diacetato de dibutilestano, dilaurato de dibutilestano, dilaurato de dioctilestano, adipinato de dibutilestano, dibutildimetoxiestano, glucolato de dimetilestano, dibutildietoxiestano, hidróxido de trietilestano, hexaetilestannoxano, hexabutilestannoxano, óxido de dibutilestano, óxido de dioctilestano, triisooctilato de butilestano, triisooctilato de octilestano, ácido butilestannónico y ácido octilestannónico en cantidades del 0,001 al 20 % en peso (comp. EP 879, EP 880, EP 39 452, DE-OS 34 45 555, JP 79/63023), compuestos poliméricos de estaño de la fórmula -[RR<sup>11</sup>Sn-O]-, en donde R y R<sup>11</sup> tienen, de modo independiente entre sí, el significado mencionado previamente para R<sup>12</sup>, por ejemplo, poli[oxi(dibutylstannileno)] poli[oxi(dioctylstannileno)], poli[oxi(butylfenylstannileno)] y poli[oxi(difenylstannileno)] (DE-OS 34 45 552), hidroxistannoxanos poliméricos de la fórmula -[RSn(OH)-O]-, por ejemplo, poli(etilhidroxistannoxano), poli(butylhidroxistannoxano), poli(octilhidroxistannoxano), poli(undecilhidroxistannoxano) y poli(dodecilhidroxistannoxano) en cantidades del 0,001 al 20 % en peso, con preferencia del 0,005 al 5 % en peso, respecto del carbonato de dialquilo (documento DE-OS 40 06 520). Otros compuestos de estaño que se pueden usar según la invención son óxidos de Sn (II) de la fórmula general



en donde X e Y han de significar, de modo independiente entre sí, OH, SCN, OR<sup>13</sup>, OCOR<sup>13</sup> o halógeno y R alquilo, arilo, en donde R<sup>13</sup> tiene el significado previamente mencionado para R<sup>12</sup> (documento EP 0 338 760).

Como otros catalizadores que se pueden usar según la invención se tienen en cuenta compuestos de plomo, dado el caso, junto con triorganofosfanos, un compuesto de quelato o un halogenuro de metal alcalino, por ejemplo, Pb(OH)<sub>2</sub>-2PbCO<sub>3</sub>, Pb(OCO-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(OCO-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2LiCl, Pb(OCO-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2PPH<sub>3</sub> en cantidades de 0,001 a 1, con



preferencia de 0,005 a 0,25 moles por mol de carbonato de dialquilo (documentos JP 57/176932, JP 01/093580), así como otros compuestos de plomo (II) y plomo (IV) tales como PbO, PbO<sub>2</sub>, minio, plumbitos y plumbatos (documento JP 01/093560), acetato de hierro (III) (documento JP 61/1 72 852), también sales de cobre y/o complejos metálicos, por ejemplo, de álcali, zinc, titanio y hierro (documento JP 89/005588).

- 5 Además, se pueden usar en los procedimientos según la invención sistemas de catalizadores heterogéneos. Ellos son, por ejemplo, óxidos mixtos de silicio y titanio, que se pueden obtener por hidrólisis común de silicio y halogenuros de titanio (documento JP 54/125617) o dióxidos de titanio con elevada superficie BET >20 m<sup>2</sup>/g (documento DE-OS 40 36 594)).

- 10 Los catalizadores para el procedimiento según la invención son los compuestos metálicos previamente mencionados AlX<sub>3</sub>, TiX<sub>3</sub>, UX<sub>4</sub>, TiX<sub>4</sub>, VOX<sub>3</sub>, VX<sub>5</sub>, ZnX<sub>2</sub>, FeX<sub>3</sub>, PbX<sub>2</sub> y SnX<sub>4</sub>. Se prefieren en especial AlX<sub>3</sub>, TiX<sub>4</sub>, PbX<sub>2</sub> y SnX<sub>4</sub>, de los que se han de mencionar a modo de ejemplo tetracloruro de titanio, tetrametóxido de titanio, tetrafenóxido de titanio, tetraetóxido de titanio, tetraisopropilato de titanio, tetradodecilato de titanio, tetraisooctilato de estaño y triisopropilato de aluminio. Se prefieren muy especialmente los compuestos metálicos TiX<sub>4</sub>. Se prefieren en especial tetrametóxido de titanio, tetrafenóxido de titanio y tetraetóxido de titanio.

- 15 El catalizador se incorpora preferentemente junto con la corriente que contiene los compuestos aromáticos de hidroxilo en forma disuelta o suspendida en la primera columna de reacción. Alternativamente, el catalizador también se puede dosificar por separado, por ejemplo, en un alcohol equivalente al alcohol de reacción o un disolvente inerte apropiado. En el caso de usar catalizadores heterogéneos, se pueden usar en mezcla con los cuerpos de relleno mencionados, en forma apropiada en lugar de cuerpos de relleno o como capa sobre fondos de columna llegado el caso incorporados.

- 20 La energía necesaria para la reacción en la primera columna de reacción se puede generar, por un lado, a través de dispositivos que están dentro o fuera como, por ejemplo, intercambiadores de calor, evaporadores y/o fondos de columna calefactables y/o, por otro lado, se pueden incorporar tanto con la corriente líquida que contiene los compuestos aromáticos de hidroxilo como también con la corriente que contiene carbonato de dialquilo dosificado en forma gaseosa. En especial en el área de la o las zonas de reacción, se puede producir un suministro de calor de esta manera. Con preferencia, este calor se suministra en el área de la o las zonas de reacción total o parcialmente por medio de evaporadores o fondos de columna calefactables. Es particularmente ventajoso incorporar la energía necesaria para la reacción en la primera columna de reacción al menos parcialmente, tanto con la corriente líquida que contiene los compuestos aromáticos de hidroxilo como también con la corriente que contiene carbonato de dialquilo dosificada en forma gaseosa en la primera columna de reacción y adicionalmente mediante intercambiadores de calor que están dentro y/o fuera.

En el procedimiento según la invención, se suministra el producto de la parte inferior de la primera columna de reacción de una segunda columna de reacción.

- 35 La segunda columna de reacción contiene al menos una parte de refuerzo en la parte superior de la columna y al menos una zona de reacción por debajo de la parte de refuerzo. La parte de refuerzo presenta preferentemente 1 a 50, con preferencia especial, 1 a 25 niveles teóricos.

- 40 En la segunda columna de reacción, se lleva el producto de la parte inferior de la primera columna de reacción, que ya contiene carbonato de alquilarilo formado y carbonato de diarilo, líquido o como mezcla de vapor-líquido preferentemente a la zona de reacción, con preferencia especial, la parte superior de la zona de reacción, con preferencia muy especial, en el tercio superior de la zona de reacción. En este caso, la segunda columna de reacción se opera, con preferencia, de forma tal que se hace reaccionar el alquilaril-carbonato parcial o totalmente, por ejemplo, por ulterior transesterificación o desproporcionamiento, con preferencia, por desproporcionamiento, en el carbonato de diarilo. Adicionalmente al producto de la parte inferior de la primera columna de reacción, se pueden dosificar una o varias corrientes que contienen carbonato de alquilarilo de forma líquida o como mezcla de vapor-líquido en el área de la zona de reacción. Estas corrientes adicionales que contienen carbonato de alquilarilo pueden provenir, por ejemplo, de la ulterior elaboración y así retornar al procedimiento.

- 45 En la parte superior de la segunda columna de reacción, se separan el compuesto aromático de hidroxilo sin reaccionar, carbonato de dialquilo, alcohol de reacción, compuestos secundarios de punto de ebullición medio como, por ejemplo, éter de alquilarilo y en menor medida, compuestos secundarios de bajo punto de ebullición. En el marco de la invención, se ha de entender por compuestos secundarios de punto de ebullición medio aquellos con un punto de ebullición por debajo de aquel del carbonato de alquilarilo y por encima de aquel del carbonato de dialquilo. Estos compuestos secundarios de punto de ebullición medio son, por ejemplo, éter de alquilarilo, como, por ejemplo, anisol o fenetol. Los compuestos secundarios de punto de ebullición medio separados en la segunda columna de reacción se pueden producir en la primera y/o la segunda columna de reacción en la reacción o ya se pueden haber incorporado en el procedimiento por medio de los eductos.

La parte de refuerzo de la segunda columna de reacción sirve para la separación de los componentes de mayor punto de ebullición coevaporados en la zona de reacción como, por ejemplo, carbonato de alquilarilo.

La segunda columna de reacción también se opera en formas de realización preferidas en las condiciones de reflujo descritas para la primera columna de reacción.

5 La segunda columna de reacción puede presentar por debajo de una zona de reacción al menos una parte de separación. En formas de realización preferidas, la zona de reacción de la segunda columna de reacción puede actuar, sin embargo, de modo simultáneo como parte de separación. En este caso, el carbonato de dialquilo liberado en el desproporcionamiento, el alcohol de reacción liberado por transesterificación y el compuesto aromático de hidroxilo no reaccionado se separan y al mismo tiempo se concentra el carbonato de diarilo y el carbonato de alquilarilo que reacciona esencialmente por desproporcionamiento.

10 La segunda columna de reacción puede estar equipado preferentemente con uno o varios evaporadores de la parte inferior.

También con preferencia, la segunda columna de reacción puede presentar en el área de la parte de separación y/o la zona de reacción uno o varios calentadores intermedios o evaporadores intermedios.

15 En principio, la parte de refuerzo de la segunda columna de reacción también puede estar equipada con uno o varios condensadores intermedios. Con ello, la parte de refuerzo se divide en una parte de refuerzo inferior y superior (dos secciones), de las que la parte de refuerzo inferior se halla por debajo del condensador intermedio y la parte de refuerzo superior se halla por encima del condensador intermedio. En una forma de realización preferida, la segunda columna de reacción no presenta un condensador intermedio.

20 La segunda columna de reacción está equipada con uno o varios condensadores. Con preferencia, en este caso se trata de uno o varios condensadores en la parte superior de la segunda columna de reacción (condensadores de la parte superior). Se prefiere usar en especial una cascada de condensadores de la parte superior.

25 En el curso de la condensación en el o en los condensadores en la parte superior de la segunda columna de reacción se empobrecen los vapores en componentes de mayor punto de ebullición como, por ejemplo, compuesto aromático de hidroxilo. A fin de poder usar el calor de condensación producido en el sentido de una integración de calor de forma particularmente eficaz, la condensación se produce por ello preferentemente en varias etapas, con preferencia especial, al menos en dos etapas, en formas de realización preferidas, en dos o tres etapas.

30 En la forma de realización de particular preferencia de la condensación en dos o tres etapas, el calor de condensación de la primera o de la primera y la segunda etapa de condensación se usa directa o indirectamente para calentar una corriente de sustancia o una columna dentro del procedimiento, mientras que se acarrea el calor de condensación producido de la segunda o tercera etapa de condensación por agua de refrigeración o enfriamiento del aire.

La condensación en la parte superior de la segunda columna de reacción se puede llevar a cabo en otras formas de realización preferidas de modo tal que una parte de los vapores extraídos en la parte superior de la segunda columna de reacción no se condense, a fin de poder sacar los compuestos secundarios de punto de ebullición medio de forma selectiva.

35 Por debajo de la zona de reacción y de una parte de separación dado el caso existente, se obtiene una mezcla que contiene carbonato de alquilarilo, compuesto aromático de hidroxilo excedente o no reaccionado, carbonato de diarilo, catalizadores de transesterificación, carbonato de dialquilo, alcohol de reacción y compuestos secundarios que punto de ebullición medio o alto producidos en la reacción o ya contenidos en los e ductos. En el marco de la invención se han de entender como compuestos secundarios de alto punto de ebullición aquellos con un punto de ebullición por encima de aquel del carbonato de alquilarilo. Aquellos compuestos secundarios de alto punto de ebullición se pueden dividir aún en aquellos cuyo punto de ebullición está entre el del carbonato de alquilarilo y el del carbonato de diarilo (componente de alto punto de ebullición), y aquellos cuyo punto de ebullición está por encima del punto de ebullición del carbonato de diarilo (componente de elevado punto de ebullición).

45 En todas las secciones de la segunda columna de reacción, es decir, tanto en la parte de refuerzo como dado el caso en la parte de separación y en la zona de reacción, se pueden usar los cuerpos de relleno o empaquetamientos ordenados ya previamente mencionados para la primera columna de reacción.

El diseño más preciso de la o las zonas de reacción, de la parte de separación dado el caso para usar y de la o las partes de refuerzo puede ser realizado por el experto.

50 La temperatura de la o las zonas de reacción está preferentemente en el intervalo de 100 a 300 °C, con preferencia especial, de 120 a 250 °C, con preferencia muy especial, de 180 a 250 °C.

55 En formas de realización especiales, se regula en la zona de reacción una temperatura de reacción óptima, por un lado, por la elección de condiciones operativas y, por otro lado, por suministro de calor adicional en el área de uno o varios fondos de reacción. El suministro de calor sobre los fondos de reacción se puede realizar en este caso ya sea por intercambiadores de calor o por fondos de reacción, con posibilidad de entrada de calor. Es ventajoso realizar la transesterificación según la invención no sólo a presión normal, sino también a presión elevada o reducida, con

preferencia, a presión reducida. La presión de la segunda columna de reacción está por ello, con preferencia, en el intervalo de 0,05 a 20 bar (absolutos), con preferencia especial, de 0,1 a 10 bar (absolutos), con preferencia muy especial, de 0,1 a 2 bar (absolutos).

- 5 Para las etapas de reacción que aparecen en la segunda columna de reacción, se pueden usar los catalizadores de transesterificación mencionados ya previamente para la transesterificación en la primera columna de reacción. En una forma de realización preferida, se usan en la primera y en la segunda columna de reacción catalizadores idénticos.

- 10 El catalizador se incorpora preferentemente junto con el producto de la parte inferior de la primera columna de reacción en forma disuelta o suspendida en la segunda columna de reacción. Alternativamente, el catalizador también se puede dosificar por separado, por ejemplo, en un alcohol equivalente al alcohol de reacción o un disolvente inerte apropiado. En el caso de usar catalizadores heterogéneos, se pueden usar en mezcla con los cuerpos de relleno mencionados, en forma apropiada en lugar de cuerpos de relleno o como capa sobre los fondos de columna incorporados dado el caso.

- 15 La energía necesaria para la reacción en la segunda columna de reacción se puede generar, por un lado, a través de dispositivos internos o externos como, por ejemplo, intercambiadores de calor, evaporadores y/o fondos de columna calefactables y/o, por otro lado, se puede incorporar con la corriente líquida que contiene los compuestos aromáticos de hidroxilo. Con preferencia, este calor se suministra en el área de la o las zonas de reacción total o parcialmente por medio de evaporadores.

- 20 A la segunda columna de reacción se pueden añadir una o varias otras columnas de reacción. Para tales otras columnas de reacción rigen las condiciones y rangos paramétricos previamente mencionados para la segunda columna de reacción, en donde las condiciones y los parámetros de otras columnas de reacción no deben ser, sin embargo, idénticos a los de la segunda columna de reacción, sino que preferentemente se distinguen dentro del marco mencionado de las condiciones y rangos paramétricos de aquellos en la segunda columna de reacción. Con preferencia, se opera una columna de reacción adicional a la segunda columna de reacción, por ejemplo, a menor presión que la segunda columna de reacción; también se pueden modificar la relación de reflujo y la temperatura de la parte inferior respecto de aquellas en la segunda columna de reacción. En una forma de realización preferida, se anexa en el procedimiento según la invención a la primera columna de reacción únicamente otra columna de reacción, es decir, la segunda columna de reacción previamente mencionada. Sin embargo, a las columnas de reacción se anexan otras columnas para la purificación y la separación de los componentes de las corrientes extraídas. Esas columnas para la purificación y la separación de los componentes no se entienden en el marco de la invención como columnas de reacción en el sentido de la invención, y se designan como columnas de destilación.

- 35 En el caso de los condensadores, con los que está equipada al menos una de las columnas de reacción seleccionadas de la primera o de la o las otras columnas de reacción y su calor de condensación obtenido se retorna directa o indirectamente otra vez en el procedimiento, se puede tratar tanto de condensadores en la parte superior de las columnas –en adelante, también denominados como condensadores de la parte superior- o condensadores en la parte de refuerzo de las columnas –en adelante también denominados como condensadores intermedios-.

- Con preferencia, en el procedimiento según la invención, se equipa al menos una parte de refuerzo de la primera columna de reacción con al menos un condensador intermedio y el calor de condensación obtenido por condensación en este condensador intermedio se hace regresar directa o indirectamente otra vez al procedimiento.

- 40 Además, con preferencia, en el procedimiento según la invención, se equipan la o al menos una de las otras columnas de reacción con uno o varios condensadores en la parte superior de la columna de reacción y el calor de condensación obtenido por condensación en estos condensadores se hace retornar directa o indirectamente otra vez al procedimiento.

- 45 El calor de condensación obtenido por condensación en el o los condensadores, con preferencia condensadores de la parte superior de la segunda o de las otras columnas de reacción, con preferencia, de la segunda columna de reacción, se retorna según la invención directa o indirectamente, total o parcialmente otra vez al procedimiento. Para el caso de que la primera columna de reacción se equipe con uno o varios condensadores intermedios, el calor de condensación obtenido por condensación en el o los condensadores intermedios también se retorna según la invención directa o indirectamente, total o parcialmente otra vez al procedimiento. Por reflujo directo del calor de condensación en el procedimiento se ha de entender en el marco de la invención que este calor de condensación se retorna sin miedo de calentamiento conectado entre medio en el procedimiento, por ejemplo, para calentar ya sea una o varias columnas o para calentar una o varias secciones de columna dentro del procedimiento. Esto se puede producir por ejemplo en un intercambiador de calor. Con preferencia, en este caso, se combina tal intercambiador de calor con el o los condensadores. Por reflujo indirecto del calor de condensación en el procedimiento se ha de entender en el marco de la invención que con el calor de condensación obtenido primero se genera un medio de calentamiento que sirve para regresar el calor de condensación al procedimiento. Con este medio de calentamiento se pueden calentar, por ejemplo, una o varias corrientes o una o varias secciones de columna dentro del procedimiento. Como medio de calentamiento se tienen en cuenta gases, vapores o líquidos, con preferencia, medios portadores de calor técnicos en forma de vapor o líquidos tales como, por ejemplo, agua, portadores de calor

a base de aceite mineral o portadores de calor sintéticos (por ejemplo, Diphyl™, Marlotherm®). Los medios de calentamiento especialmente preferidos son agua o vapor de agua.

El calor de condensación obtenido por condensación en el o los condensadores, con preferencia, condensadores de la parte superior, de las otras columnas de reacción y/o el o los condensadores intermedios dado el caso existentes de la primera columna de reacción se usa según la invención directa o indirectamente, total o parcialmente para la separación del carbonato de dialquilo de alcohol alquílico formado durante la reacción. Con preferencia, el calor de condensación obtenido por condensación en el o los condensadores, con preferencia, condensadores de la parte superior, de las otras columnas de reacción y/o el o los condensadores intermedios dado el caso existentes de la primera columna de reacción se usa directa o indirectamente en parte para la separación del carbonato de dialquilo del alcohol alquílico formado durante la reacción y parcialmente para la evaporación del carbonato de dialquilo introducido en la primera columna de reacción. En formas de realización preferidas del procedimiento según la invención, se usa el alcohol alquílico formado por condensación en el o los condensadores de las otras columnas de reacción directa o indirectamente, total o parcialmente para la separación del carbonato de dialquilo del alcohol alquílico formado durante la reacción y el calor de condensación obtenido por condensación en el o los condensadores intermedios de la primera columna de reacción directa o indirectamente, total o parcialmente para la evaporación del carbonato de dialquilo introducido en la primera columna de reacción.

En el procedimiento según la invención, se producen en la transesterificación y/o desproporcionamiento en la primera columna de reacción y/o de la o las otras columnas de reacción corrientes que contienen alcohol alquílico formado durante la reacción (alcohol de reacción), así como carbonato de dialquilo no reaccionado o formado durante la reacción y se extraen, con preferencia, en una o varias corrientes en mezcla. Este carbonato de dialquilo no reaccionado en las columnas de reacción o producido durante la reacción se separa según la invención total o parcialmente en al menos otra etapa de procedimiento que contiene al menos una columna de destilación de alcohol alquílico formado durante la reacción (alcohol de reacción). Con preferencia, se extrae al menos una corriente que contiene carbonato de dialquilo no reaccionado o formado durante la reacción y alcohol alquílico formado durante la reacción en la parte superior de la primera columna de reacción y se lleva para separación al menos a otra etapa de procedimiento que contiene al menos una columna de destilación.

Con preferencia, se lleva la mezcla de vapor extraída en la parte superior de la primera columna de reacción que contiene carbonato de dialquilo y alcohol alquílico formado durante la reacción después de la condensación en la parte superior de la primera columna de reacción total o parcialmente al menos a otra etapa de procedimiento que contiene al menos una columna de destilación para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico – de ahora en más, denominada columna de destilación y separación. Con preferencia especial, se suministra el carbonato de dialquilo separado en este caso opcionalmente después de una ulterior purificación otra vez a la primera columna de reacción.

La separación del carbonato de dialquilo y del alcohol de reacción se produce preferentemente por destilación en una o varias columnas de destilación y separación o en una combinación de destilación y separación de membrana - de ahora en más, denominado proceso híbrido.

Si el alcohol de reacción y el carbonato de dialquilo forman un azeótropo (por ejemplo, metanol y carbonato de dimetilo), se usa preferentemente un procedimiento de al menos dos etapas como, por ejemplo, un procedimiento de doble presión, una destilación por extracción, una destilación heteroazeotrópica con un agente de arrastre de bajo punto de ebullición o un procedimiento híbrido. Con preferencia especial, se usa el procedimiento de doble presión o un procedimiento híbrido. Con preferencia muy especial, se usa el procedimiento de doble presión. Tales procedimientos son básicamente conocidos por el experto (comp., por ejemplo, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. 7, 2007, cap. 6.4. y 6.5.; Chemie Ingenieur Technik (67) 11/95).

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

Si el alcohol de reacción y el carbonato de dialquilo forman un azeótropo, entonces el destilado de una primera columna de destilación y separación de la etapa de procedimiento para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico (alcohol de reacción) presenta preferentemente casi una composición azeotrópica. En este caso, se lleva preferentemente en un procedimiento de doble presión al menos a otra columna de destilación y separación que trabaja a una presión de funcionamiento que está por debajo de aquella de la primera columna de destilación y separación. Mediante la distinta presión de funcionamiento, se desplaza la ubicación del azeótropo hasta escasas proporciones de alcohol de reacción. Se obtiene como producto de la parte inferior de esta segunda o de otras columnas de destilación y separación alcohol de reacción en una pureza del 90 al 100 % en peso, respecto del peso total del producto aislado de la parte inferior y como destilado, una mezcla casi azeotrópica. La segunda o las otras columnas de destilación y separación que trabajan a una menor presión de funcionamiento se operan en formas de realización muy especialmente preferidas, con preferencia, con el calor de condensación del o de los condensadores de la parte superior de la primera columna de destilación y de separación.

En el caso del procedimiento de doble presión, se hace uso de la dependencia de la presión de la composición azeotrópica de una mezcla de dos sustancias. En el caso de una mezcla de alcohol de reacción (alcohol alquílico) y

carbonato de dialquilo, como por ejemplo metanol y carbonato de dimetilo, se desplaza la composición azeotrópica con mayor presión a mayores contenidos de alcohol de reacción. Si se suministra una mezcla de estos dos componentes a una primera columna de destilación y separación (columna de carbonato de dialquilo), en donde el contenido de alcohol de la reacción está por debajo de la composición azeotrópica correspondiente para la presión de funcionamiento de esta, así se obtiene como destilado una mezcla con una composición casi azeotrópica y como producto de la parte inferior, carbonato de dialquilo casi puro. La mezcla azeotrópica así obtenida se suministra otra columna de destilación y separación (columna de alcohol alquílico). Ella trabaja con una presión de funcionamiento menor en comparación con la columna de carbonato de dialquilo. Así se desplaza la ubicación del azeótropo hasta contenidos menores de alcohol de reacción. Con ello es posible separar la mezcla azeotrópica obtenida en la columna de carbonato de dialquilo en un destilado con una composición casi azeotrópica y alcohol de reacción casi puro. El destilado de la columna de alcohol alquílico se suministra nuevamente a la columna de carbonato de dialquilo en posición apropiada.

La presión de funcionamiento de la columna de alcohol alquílico se selecciona, con preferencia, de modo tal que se puede operar con el calor de escape de la columna de carbonato de dialquilo. La presión de funcionamiento está, en este caso, entre 0,1 y 2 bar, con preferencia, entre 0,3 y 1 bar. La presión de funcionamiento de la columna de carbonato de dialquilo está en el intervalo de 1 a 50 bar, con preferencia, entre 2 y 20 bar.

Una realización de la reacción a modo de ejemplo en la separación de carbonato de dialquilo y alcohol de reacción según el procedimiento de doble presión se muestra en la Fig. 1.

Otro procedimiento para la separación de azeótropos preferido de alcohol de reacción y carbonato de dialquilo es el procedimiento híbrido. En el caso del procedimiento híbrido, la separación de una mezcla de dos sustancias se produjo por medio de una combinación de destilación y procedimiento de membrana. En este caso, se aprovecha el hecho de que se puedan separar los componentes en virtud de sus propiedades polares y su peso molecular distinto por medio de membranas al menos parcialmente. En el caso de una mezcla de alcohol de reacción y carbonato de dialquilo, como por ejemplo metanol y carbonato de dimetilo, se obtiene al usar membranas apropiadas pro medio de preevaporación o permeación de vapor una mezcla rica en alcohol de reacción como permeato y una mezcla pobre en alcohol de reacción como retenido. Si se suministra una mezcla de estos dos componentes a una columna de destilación y separación (columna de carbonato de dialquilo), en donde el contenido de alcohol de reacción está por debajo de la composición azeotrópica correspondiente para la presión de funcionamiento de esta columna, entonces se obtiene como destilado una mezcla con un contenido de alcohol de reacción claramente mayor en comparación con la alimentación y como producto de la parte inferior, carbonato de dialquilo casi puro.

En el caso de un procedimiento híbrido de destilación y permeación de vapor, se extrae el destilado de la columna en forma de vapor. La mezcla en forma de vapor así obtenida se suministra dado el caso después del sobrecalentamiento de una permeación de vapor. Se opera de forma tal de regular del lado del retenido casi la presión de funcionamiento de la columna y del lado del permeato, una menor presión. La presión de funcionamiento de la columna está en este caso en el rango de 1 a 50 bar, con preferencia, entre 1 y 20 y, con preferencia especial, entre 2 y 10 bar. La presión en el lado del permeato está entre 0,05 y 2 bar. En este caso, se obtiene en el lado del permeato una fracción rica en alcohol de reacción un contenido de alcohol de reacción de al menos el 70 % en peso, con preferencia, de al menos el 90 % en peso, respecto del peso total de la fracción. El retenido, que contiene una proporción de alcohol de reacción reducido en comparación con el destilado de la columna, se condensa dado el caso y nuevamente se vuelve a suministrar a la columna de destilación.

En el caso de un procedimiento híbrido a partir de destilación y preevaporación, el destilado de la columna se extrae líquido. La mezcla así obtenida se suministra dado el caso después del calentamiento a una preevaporación. Se opera de forma tal que del lado del retenido se regule una presión de funcionamiento idéntica o mayor en comparación con la columna, en el lado del permeato, una menor presión. La presión de funcionamiento de la columna está en este caso en el rango de 1 a 50 bar, con preferencia, entre 1 y 20 y con preferencia especial, entre 2 y 10 bar. La presión en el lado del permeato está entre 0,05 y 2 bar. En este caso, se obtiene en el lado del permeato una fracción en forma de vapor rica en alcohol de reacción con un contenido de alcohol de reacción de al menos el 70 % en peso, con preferencia, de al menos el 90 % en peso, respecto del peso total de la fracción. El retenido líquido que contiene una proporción de alcohol de reacción reducido en comparación con el destilado de la columna, se lleva nuevamente a la columna de destilación y separación. Mediante la evaporación del permeato, se necesita calor que dado el caso no está contenido en cantidad suficiente en la corriente de alimentación para la preevaporación. Por ello, se puede calefaccionar una separación de membrana por medio de preevaporación dado el caso con intercambiadores de calor adicionales, en donde ellos están integrados o se disponen dado el caso entre varias etapas de preevaporación conectadas una tras otra.

La separación de carbonato de dialquilo y alcohol de reacción se produce en el caso de un procedimiento híbrido, con preferencia especial, por medio de una combinación de destilación y permeación de vapor.

Una forma de realización de ejemplo de la separación de carbonato de dialquilo y alcohol de reacción según el procedimiento híbrido por medio de permeación de vapor se representa en la Fig. 3.

Independientemente del procedimiento para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol de reacción

seleccionado, las condiciones de procedimiento, como presión y temperatura, se seleccionan de modo tal que se pueda usar efectivamente el calor de condensación obtenido por condensación en el o los condensadores de las demás columnas de reacción y/o el o los condensadores intermedios dado el caso existentes de la primera columna de reacción.

- 5 Para ello, se regula la presión de funcionamiento y con ello también la temperatura operativa en la o las columnas de destilación y separación de la etapa de procedimiento para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico de modo tal que las columnas de destilación y separación se puedan operar total o parcialmente con el calor de condensación en el o los condensadores de las otras columnas de reacción y/o el o los condensadores intermedios dado el caso existentes de la columna de reacción. En especial se regula para ello la presión de funcionamiento en la o las columnas de destilación y separación de la etapa de procedimiento para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico de modo tal que la temperatura de evaporación en la parte inferior de las columnas de destilación y separación de la etapa de procedimiento para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico esté bajo la temperatura de condensación en el o los condensadores de las otras columnas de reacción y/o el o los condensadores intermedios dado el caso existentes de la primera columna de reacción.
- 10
- 15 El calor necesario para la separación de alcohol de reacción y carbonato de dialquilo se suministra a una temperatura de entre 100 y 300 °C, con preferencia, de entre 100 y 230, y con preferencia especial, de entre 120 y 200 °C. A fin de permitir eficazmente una integración del calor con el condensador intermedio de la primera columna de reacción o los condensadores de la segunda columna de reacción, se lleva a cabo la condensación en el o los condensadores de las otras columnas de reacción y/o el o los condensadores intermedios dado en caso existentes a la primera columna de reacción a una temperatura elevada en 1 a 100 °C, con preferencia 2 a 50 °C y con preferencia especial, 5 a 40 °C.
- 20

- El calor de condensación proveniente del o de los condensadores de las otras columnas de reacción y/o el o los condensadores intermedios dado el caso existentes de la primera columna de reacción se puede usar por ejemplo total o parcialmente para precalentar corrientes de afluentes en la o las columnas de destilación y separación y/o para calentar una o varias secciones de columna. En formas de realización preferidas, el calor de condensación se usa del o de los condensadores de las otras columnas de reacción y/o el o los condensadores intermedios dado el caso existentes de la primera columna de reacción en parte para precalentar la o las corrientes de afluentes a la o las columnas de destilación y separación de la etapa de procedimiento para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico y en parte para evaporar la parte inferior en la o las columnas de destilación y separación. En una forma de realización de especial preferencia del procedimiento según la invención, en el que en la parte superior de la segunda columna de reacción se usa una cascada de al menos dos, con preferencia tres condensadores de la parte superior, el calor de condensación proveniente del primer condensador de esta cascada sirve para la evaporación del producto de la parte inferior de la o de la primera columna de destilación y separación de la etapa de procedimiento para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico y el calor de condensación proveniente del segundo condensador de la cascada para precalentar la corriente de afluente a la o a la primera columna de destilación y separación de la etapa de procedimiento para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico.
- 25
- 30
- 35

- Las columnas de destilación y separación disponen preferentemente de una parte de refuerzo con 5 a 40 niveles teóricos para la concentración de alcohol de reacción y una parte de separación con 5 a 40 niveles teóricos para la concentración del carbonato de dialquilo.
- 40

- Usando el calor de condensación proveniente del o de los condensadores de las otras columnas de reacción y dado el caso el o los condensador intermedios de la primera columna de reacción, se puede llevar a cabo la separación del alcohol de reacción de carbonato de dialquilo excedente con un consumo de energía claramente reducido. El rendimiento de enfriamiento en las etapas de transesterificación se puede reducir en este caso en igual medida. Por ello, una ventaja esencial del procedimiento según la invención respecto del procedimiento según el estado de la técnica consiste en una clara reducción del consumo de energía en la preparación de carbonatos de diarilo o bien de carbonatos de alquilarilo. Al mismo tiempo se puede realizar el procedimiento con un dispendio simple en aparatos, ya que, debido al uso de disposiciones de columnas, no es necesaria una disposición complicada de los reactores con varias zonas de reacción separadas y conectadas en serie.
- 45

- El producto de la parte inferior obtenido en la o las otras columnas de reacción de la etapa (b) que contiene carbonato de diarilo se suministra según la invención al menos en otra etapa de procedimiento para la purificación de al menos una columna de destilación -de ahora en más, también denominada primera columna de destilación de carbonato de diarilo- que contiene al menos una parte de refuerzo en la parte superior de la columna y al menos una parte de separación en la parte inferior de la columna. Con preferencia, se extrae de esta primera columna de destilación de carbonato de diarilo una corriente lateral con contenido de carbonato de diarilo. Además, con preferencia, el producto de la parte inferior obtenido en la o las otras columnas de reacción de la etapa (b) que contiene compuestos de carbonato de diarilo con un punto de ebullición entre el del carbonato de diarilo y el del carbonato de alquilarilo formado como producto intermedio durante la producción del carbonato de diarilo como impureza, que se extrae en otra corriente lateral de la columna de destilación de carbonato de diarilo y dado el caso se regresa a la o una de las otras columnas de reacción de la etapa (b).
- 50
- 55
- 60

Con preferencia, el producto de la parte inferior obtenido en la o las otras columnas de reacción de la etapa (b) – también denominado carbonato de diarilo crudo- contiene 10 al 90 % en peso, con preferencia especial, 20 al 80 % en peso y con preferencia muy especial, 40 al 80 % en peso de carbonato de diarilo, así como 5 al 90 % en peso, con preferencia especial, 5 al 60 % en peso y con preferencia muy especial, 5 al 40 % en peso de carbonato de alquilarilo, 1 al 90 % en peso, con preferencia especial, 1 al 50 % en peso y con preferencia muy especial, 1 al 30 % en peso de compuesto aromático de hidroxilo, 0 al 5 % en peso, con preferencia especial, 0 al 2 % en peso y con preferencia muy especial, 0 al 0,5 % en peso de componentes secundarios de alto punto de ebullición, 0 al 5 % en peso, con preferencia especial, 0,0001 al 2 % en peso y con preferencia muy especial, 0,0001 al 1 % en peso de componentes secundarios de punto de ebullición medio y 0,01 al 10 % en peso, con preferencia especial, 0,1 al 5 % en peso y con preferencia muy especial, 1 al 5 % en peso de catalizador, en donde la suma de todos los componentes previamente mencionados da en el carbonato de diarilo por purificar el 100 % en peso. Los datos de % en peso se refieren en cada caso al peso total del carbonato de diarilo crudo por purificar.

Con el procedimiento según la invención, se pueden obtener, con preferencia, carbonatos de diarilo con una pureza, es decir, con un contenido de carbonato de diarilo puro, del 99 al 100 % en peso, con preferencia especial, 99,5 al 100 % en peso y con preferencia muy especial, 99,9 al 100 % en peso, respecto del peso total del carbonato de diarilo purificado.

El carbonato de diarilo extraído en la corriente lateral de la primera columna de destilación de carbonato de diarilo se puede extraer en forma líquida o de vapor. Con preferencia, el carbonato de diarilo extraído en la corriente lateral de la primera columna de destilación de carbonato de diarilo se extrae en forma de vapor. En formas de realización preferidas, sin embargo, la extracción líquida del carbonato de diarilo en la corriente lateral se puede preferir en especial debido a su construcción.

La primera columna de destilación de carbonato de diarilo presenta al menos dos secciones, es decir, una parte de refuerzo en la parte superior de la columna y una parte de separación en la parte inferior de la columna. Con preferencia, la parte de refuerzo de la primera columna de destilación de carbonato de diarilo se puede subdividir en una parte de refuerzo inferior y superior. Además, con preferencia, la parte de separación de la primera columna de destilación de carbonato de diarilo se puede subdividir en una parte de separación inferior y superior.

En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, la purificación del producto de la parte inferior obtenido en la o las otras columnas de reacción de la etapa (b) que contiene carbonato de diarilo se lleva a cabo en al menos una columna de destilación de carbonato de diarilo, que presentan al menos tres secciones. En el caso de estas al menos tres secciones, se trata de al menos una parte de refuerzo y al menos una parte de separación, en donde la parte de separación se divide en una parte de separación inferior y una superior. Con preferencia especial, la primera columna de destilación de carbonato de diarilo con una parte de refuerzo y una parte de separación, en donde la parte de separación se divide en una parte de separación inferior y una superior, presenta cuatro secciones, en donde también la parte de refuerzo se divide en una parte de refuerzo inferior y una superior.

En general, la primera columna de destilación de carbonato de diarilo presenta preferentemente un rendimiento de separación general de 3 a 160, con preferencia especial, de 10 a 90, con preferencia muy especial, de 13 a 50 niveles teóricos. La parte de refuerzo superior presenta en este caso, con preferencia, un rendimiento de separación de 0 a 40, con preferencia especial, de 1 a 20, con preferencia muy especial, de 1 a 10 niveles teóricos, la parte de refuerzo inferior, preferentemente, de 1 a 40, con preferencia especial, de 5 a 20, con preferencia muy especial, de 5 a 15 niveles teóricos, la parte de separación superior, preferentemente, de 1 a 40, con preferencia especial, de 2 a 30, con preferencia muy especial, de 5 a 20 niveles teóricos y la parte de separación inferior, preferentemente, de 1 a 40, con preferencia especial, de 2 a 20, con preferencia muy especial, de 2 a 15 niveles teóricos.

La evaporación se realiza, con preferencia, en un intervalo de temperatura de 100 a 300 °C, con preferencia, de 150 a 240 °C y, con preferencia especial, de 180 a 230 °C en la parte inferior de la columna. La condensación de los vapores en la parte superior de la columna se puede realizar en uno o dos niveles, con preferencia, en uno o dos niveles en un intervalo de temperatura de preferentemente 40 a 250 °C, con preferencia, de 50 a 200 °C y, con preferencia especial, de 60 a 180 °C.

La primera columna de destilación de carbonato de diarilo se opera preferentemente con una presión en la parte superior de 1 a 1000 mbar (absolutos), con preferencia especial, de 1 a 100 mbar (absolutos) y con preferencia muy especial, de 5 a 50 mbar (absolutos). La relación de reflujo es, en este caso, con preferencia, de 0,1 a 10, con preferencia especial, de 0,5 a 5 y con preferencia muy especial, de 0,5 a 2.

En formas de realización preferidas del procedimiento según la invención, se puede tratar en el caso de la primera columna de destilación de carbonato de diarilo de una columna de pared de separación.

Las columnas de paredes de separación asimismo son apropiadas para la separación de una mezcla en tres fracciones, es decir, producto de la parte superior, producto de la parte inferior y corriente lateral con alta pureza con alta pureza. La columna de paredes de separación dispone de una pared de separación dispuesta por lo general de forma vertical, que separa el lado de entrada del lado de extracción para la corriente lateral. La pared de separación

- no es accesible en este caso, preferentemente, en todo el largo de la columna. Mayormente, se halla por encima de la pared de separación otra parte de refuerzo y por debajo de la pared de separación otra parte de separación. En el área de la pared de separación, se hallan tanto en el lado de entrada como también en el lado de extracción para la corriente lateral preferentemente al menos 2 secciones. Del lado de la entrada, una sección superior sirve para la reducción del componente de alto punto de ebullición contenido en la entrada y una sección inferior, para la reducción del componente de bajo punto de ebullición contenido en la alimentación. Del lado de la extracción para la corriente lateral, se halla asimismo una sección superior por encima de la extracción que sirve para la reducción del componente de bajo punto de ebullición de la parte de refuerzo. Una sección inferior, que está dispuesta por debajo de la extracción, sirve para la reducción de componentes de alto punto de ebullición que provienen de la parte de separación por debajo de la pared de separación.
- La división del líquido que corre de la parte de refuerzo se rige por los requerimientos de la tarea especial de separación y puede ser influida tanto por las medidas de construcción como de técnicas de regulación. Lo mismo rige para la corriente de vapor que proviene de la parte de separación.
- Las columnas de paredes de separación son conocidas por el experto y se describen, por ejemplo, en los documentos DE-A 33 02 525 o DE-A 199 14 966.
- Con preferencia, la columna de paredes de separación presenta adicionalmente a al menos una parte de refuerzo en la parte superior de la columna y al menos una parte de separación en la parte inferior de la columna, en cada caso, una sección superior e inferior del lado de la entrada de la pared de separación y del lado de la extracción de la pared de separación, en donde la entrada y la extracción se producen, en cada caso, entre la sección superior e inferior.
- En formas de realización particularmente preferidas del procedimiento según la invención, la parte de refuerzo de la columna de paredes de separación presenta dos secciones, es decir, una parte de refuerzo inferior y una parte de refuerzo superior.
- En formas de realización particularmente preferidas del procedimiento según la invención, la columna de pared de separación presenta al menos siete secciones que comprenden al menos una parte de separación en la parte inferior de la columna, en cada caso, una sección superior y una parte inferior del lado de la entrada de la pared de separación y del lado de la extracción de la pared de separación, así como una parte de refuerzo superior e inferior en la parte superior de la columna.
- La pared de separación en una columna de paredes de separación de este tipo está dispuesta preferentemente en dirección longitudinal de la columna. Evita tanto el intercambio de sustancia tanto del lado del vapor como también del lado del líquido entre el lado de entrada como de extracción.
- La extracción del carbonato de diarilo purificado del lado de la extracción de la pared de separación puede realizarse de forma líquida o de vapor. En el diseño de la columna, el tipo de extracción puede influir claramente sobre la disposición de la pared de separación dentro de la columna. La pared de separación puede estar dispuesta en cada caso respecto del lado de la extracción o del lado de la entrada desplazada en la columna y así, reducir o ampliar la sección transversal del lado correspondiente respecto del otro. En el caso de la extracción en forma de vapor del carbonato de diarilo purificado del lado de la extracción de la pared de separación, la sección transversal del lado de la extracción de la columna es preferentemente mayor que la sección transversal del lado de entrada, es decir, llega más vapor de la parte de separación en el lado de extracción. En el caso de la extracción líquida del carbonato de diarilo purificado del lado de la extracción de la pared de separación, la sección transversal del lado de entrada de la columna es preferentemente idéntica a la sección transversal del lado de extracción.
- La parte de refuerzo superior de tal columna de paredes de separación presenta preferentemente un rendimiento de separación de 0 a 40, con preferencia especial, de 1 a 20, con preferencia muy especial, de 1 a 10 niveles teóricos, la parte de refuerzo inferior preferentemente de 1 a 40, con preferencia especial, de 5 a 20, con preferencia muy especial, de 5 a 15 niveles teóricos, la parte de separación de preferentemente 1 a 40, con preferencia especial, de 2 a 20, con preferencia muy especial, de 2 a 15 niveles teóricos. La sección superior y la sección inferior del lado de la entrada de la pared de separación, así como la sección superior y la sección inferior del lado de la extracción de la pared de separación presentan preferentemente, en cada caso, un rendimiento de separación de 1 a 40, con preferencia especial, de 2 a 20, con preferencia muy especial, de 5 a 20 niveles teóricos.
- El producto de la parte inferior de la primera columna de destilación de carbonato de diarilo tiene un contenido residual de carbonato de diarilo de menos del 95 % en peso, con preferencia, de menos del 90 % en peso y con preferencia especial, de menos del 75 % en peso.
- Para evitar pérdidas de catalizador, el producto de la parte inferior de la primera columna de destilación de carbonato de diarilo se puede regresar otra vez total o parcialmente, con preferencia, en al menos el 50 %, con preferencia especial, al menos el 80 % y con preferencia muy especial, al menos el 90 % de la transesterificación a partir de al menos un carbonato de dialquilo y al menos un compuesto aromático de hidroxilo. La parte restante del producto de la parte inferior de la primera columna de destilación de carbonato de diarilo se puede regresar a una



etapa de elaboración, de ahora en más, denominada como concentración del residuo, para una concentración del residuo y recuperación parcial del carbonato de diarilo aún contenido en el producto de la parte inferior de la primera columna de destilación de carbonato de diarilo. El carbonato de diarilo recuperado en la concentración del residuo se puede regresar en una forma de realización especial del procedimiento de forma líquida o de vapor, otra vez a la primera columna de destilación de carbonato de diarilo. El residuo concentrado de la concentración del residuo se puede evacuar hacia fuera del procedimiento o llevar a otro nivel de elaboración para la recuperación del catalizador. Por ello, con preferencia, del producto de la parte inferior se puede obtener de al menos una columna de destilación de carbonato de diarilo de la etapa de procedimiento (e) una corriente con contenido de catalizador, que se regresa total o parcialmente, dado el caso, después de una ulterior purificación otra vez al procedimiento, con preferencia, en la etapa de procedimiento (a). Con ello, se pueden evitar tanto pérdidas de costosos catalizadores como también pérdidas de carbonato de diarilo deseado y, con ello, hacer más rentable además el procedimiento según la invención.

En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, se obtienen (f) del producto de la parte inferior de al menos una columna de destilación de carbonato de diarilo de la etapa de procedimiento (e) una corriente con contenido de catalizador, que se lleva dado el caso total o parcialmente después de una ulterior purificación nuevamente al procedimiento, con preferencia, en la etapa de procedimiento (a), (g) de al menos una columna de destilación de carbonato de diarilo de la etapa de procedimiento (e) un compuesto aromático de hidroxi y corriente con contenido de carbonato de alquilarilo, que se lleva total o parcialmente otra vez al procedimiento, con preferencia, en la etapa de procedimiento (a) o (b), y (h) de al menos una columna de destilación de carbonato de diarilo de la etapa de procedimiento (e) compuestos juntos o separados entre sí con un punto de ebullición por encima del punto de ebullición del carbonato de diarilo y se evacuan hacia fuera compuestos cuyo punto de ebullición está entre el del carbonato de dialquilo y el del carbonato de alquilarilo formado durante la preparación del carbonato de diarilo, total o parcialmente del procedimiento.

La descarga descrita en (h) se puede realizar, con preferencia, como corriente lateral líquida de la parte de refuerzo de al menos una columna de destilación de carbonato de diarilo y/o una corriente parcial del destilado de esta columna.

El vapor que contiene compuestos aromáticos de hidroxi extraído en la parte superior de al menos una columna de reacción de (b) dado el caso después de la condensación en al menos un condensador se lleva según la invención total o parcialmente al menos a otra etapa de procedimiento que contiene al menos una columna de destilación, en donde se separan compuestos cuyo punto de ebullición está entre el del carbonato de dialquilo y del carbonato de alquilarilo formado durante la preparación del carbonato de diarilo -de ahora en más, también denominados compuestos secundarios de punto de ebullición medio-. Las columnas de destilación usadas en esta etapa de procedimiento para la separación de compuestos cuyo punto de ebullición está entre el del carbonato de dialquilo y del carbonato de alquilarilo formado durante la preparación del carbonato de diarilo, se denominan de ahora en más, también como columnas de destilación de componentes de punto de ebullición medio.

En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, el vapor que contiene compuestos aromáticos de hidroxi extraído en la parte superior de al menos una columna de reacción de (b) dado el caso después de la condensación en al menos un condensador se lleva al menos a otra etapa de procedimiento que contiene al menos dos columnas de destilación de componentes de punto de ebullición medio, en donde el producto de la parte inferior de la primera columna de destilación de punto de ebullición medio se lleva a una segunda columna de destilación de punto de ebullición medio.

Con preferencia, nuevamente se llevan a la primera columna de reacción los compuestos aromáticos de hidroxi obtenidos de la o de las etapas de procedimiento) para la separación de compuestos cuyo punto de ebullición está entre el del carbonato de dialquilo y del carbonato de alquilarilo formado durante la preparación del carbonato de diarilo, obtenidos del vapor extraído en la parte superior al menos de una columna de reacción de (b) dado el caso después de la condensación en al menos un condensador de forma total o parcial. En este caso, se extraen los compuestos aromáticos de hidroxi obtenidos después de la separación, con preferencia, de una primera y única columna de destilación de punto de ebullición medio como producto de la parte inferior o de una segunda o ulterior columna de destilación de punto de ebullición medio como corriente lateral o producto de la parte inferior.

Con preferencia, en este caso, el producto extraído en la parte superior de la columna de destilación de punto de ebullición medio contiene carbonato de dialquilo y es llevado total o parcialmente a la etapa de procedimiento (c) que contiene al menos una columna de destilación de separación para la separación del alcohol alquílico.

En una forma de realización preferida, se separan en la primera columna de destilación de punto de ebullición medio alcohol de reacción, carbonato de dialquilo y dado el caso, una parte de los componentes secundarios de punto de ebullición medio como producto de la parte superior (comp., por ejemplo, Fig. 6). En este caso, dispone preferentemente de una parte de refuerzo con 5 a 40 niveles teóricos para la concentración del alcohol de reacción y del carbonato de dialquilo y una parte de separación con 5 a 40 niveles teóricos para la concentración de los compuestos secundarios de punto de ebullición medio. La presión de funcionamiento es, con preferencia, de entre 0,05 y 3 bar absolutos, con preferencia especial, de entre 0,1 y 2 bar absolutos y, con preferencia muy especial, de

entre 0,5 y 1,5 bar absolutos. La relación de reflujo es, con preferencia, de 0,1 a 10, con preferencia especial, de 0,5 a 5 y con preferencia muy especial, de 0,5 a 2.

En el caso de la forma de realización preferida antes mencionada de la primera columna de destilación de punto de ebullición medio, se extrae el compuesto aromático hidroxilado como producto de la parte inferior o corriente lateral, con preferencia especial, como corriente lateral, compuestos secundarios de punto de ebullición medio con un punto de ebullición por encima del compuesto aromático de hidroxilado en la parte inferior y compuestos secundarios de punto de ebullición medio con un punto de ebullición por debajo del compuesto aromático de hidroxilado como destilado. En el caso de esta forma de realización preferida, la columna dispone, con preferencia, de una parte de refuerzo con al menos una sección y un rendimiento de separación de 5 a 40 niveles teóricos, una parte de separación preferentemente con al menos una, con preferencia especial, con al menos 2 secciones con un rendimiento de separación de 5 a 60 niveles teóricos. La presión de funcionamiento es, con preferencia, de entre 0,05 y 3 bar absolutos, con preferencia especial, de entre 0,1 y 2 bar absolutos y, con preferencia muy especial, de entre 0,5 y 1,5 bar absolutos. La relación de reflujo es preferentemente de 1 a 1000, con preferencia especial, de 10 a 500 y, con preferencia muy especial, de 50 a 200.

En el caso de una forma de realización de particular preferencia de la segunda columna de destilación de punto de ebullición medio, se extrae el compuesto aromático hidroxilado como corriente lateral en forma de vapor. El calor que se produce en la condensación de la corriente lateral en forma de vapor se puede usar ya sea para generar un medio portador de calor o directamente para calentar otras etapas de procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo.

En otra forma de realización preferida, la separación del compuesto aromático de hidroxilado se produce en la segunda columna de destilación de punto de ebullición medio con una columna de paredes de separación (comp., por ejemplo, la Fig. 12). En el caso de tal forma de realización del procedimiento según la invención, la columna de paredes de separación presenta preferentemente al menos seis secciones que comprenden al menos una parte de separación en la parte inferior de la columna, en cada caso, una sección superior e inferior del lado de la entrada de la pared de separación y del lado de la extracción de la pared de separación así como una parte de refuerzo en la parte superior de la columna. Las secciones tienen, con preferencia, un rendimiento de separación de 5 a 40 niveles, en donde las secciones se pueden ejecutar de modo diferente según su rendimiento de separación.

La pared de separación en tal columna de paredes de separación se dispone preferentemente en dirección longitudinal de la columna. Evita tanto el intercambio de sustancia del lado del vapor como del lado de los líquidos entre la entrada y el lado de extracción.

Si el carbonato de dialquilo y el compuesto aromático de hidroxilado firman un azeótropo máximo, para la separación de los compuestos secundarios de punto de ebullición medio puede ser ventajosa otra secuencia de separación. En tal otra forma de realización de la primera columna de destilación de punto de ebullición medio, se extraen alcohol de reacción, carbonato de dialquilo y compuestos secundarios de punto de ebullición medio como destilado y una mezcla azeotrópica de carbonato de dialquilo y compuesto aromático de hidroxilado como producto de la parte inferior.

En el caso de esta forma de realización, la primera columna de destilación de punto de ebullición medio dispone, con preferencia, de una parte de refuerzo con al menos una sección y un rendimiento de separación de 5 a 40 niveles teóricos, una parte de salida con al menos una sección y un rendimiento de separación de 5 a 40 niveles teóricos. La presión de funcionamiento es, con preferencia, de entre 0,05 y 3 bar absolutos, con preferencia especial, de entre 0,1 y 2 bar absolutos y con preferencia muy especial, de entre 0,1 y 1,5 bar absolutos. La relación de reflujo es, con preferencia, de 0,1 a 10, con preferencia especial, de 0,2 a 5 y, con preferencia muy especial, de entre 0,4 y 2.

En el caso de una separación de carbonato de dialquilo, alcohol de reacción y compuestos secundarios de punto de ebullición medio como destilado de la primera columna de destilación de punto de ebullición medio, la separación de los compuestos secundarios de punto de ebullición medio se produce preferentemente en una segunda columna de destilación de punto de ebullición medio como producto inferior. En este caso, se obtiene como destilado de la segunda columna de destilación de punto de ebullición medio una mezcla de alcohol de reacción y carbonato de dialquilo. En el caso de esta forma de realización, la segunda columna de destilación de punto de ebullición medio dispone, con preferencia, asimismo de una parte de refuerzo con al menos una sección y un rendimiento de separación de 5 a 40 niveles teóricos, una parte de separación con al menos una sección y un rendimiento de separación de 5 a 40 niveles teóricos. La presión de funcionamiento es preferentemente de entre 0,05 y 10 bar absolutos, con preferencia especial, de entre 0,05 y 2 bar absolutos y con preferencia muy especial, de entre 0,08 y 1 bar absolutos. La relación de reflujo es, con preferencia, de 0,1 a 10, con preferencia especial, de 0,2 a 5 y con preferencia muy especial, de entre 0,4 y 2.

En formas de realización preferidas del procedimiento según la invención, al menos una de las columnas de reacción usadas en el procedimiento y/o al menos una de las columnas de destilación usadas en el procedimiento pueden presentar uno o varios condensadores de la parte superior, que están integrados en la columna, en donde la relación  $d/D$  de diámetro del rendimiento de vapor de la columna al o los condensadores de la parte superior ( $d$ ) al diámetro de la columna ( $D$ ) está en el intervalo de 0,2 a 1, con preferencia, en el intervalo de 0,5 a 1. En una forma de realización de particular preferencia, el condensador de la parte superior puede estar integrado en

la columna de destilación, de modo que entre la columna de destilación y el condensador de la parte superior no es necesaria una conducción de vapor. La relación  $d/D$  es, en este caso, de 1. En este caso, la sección transversal de la columna después de entrar en el condensador de la parte superior se puede adaptar en ciertas circunstancias al avance de la condensación. Estas formas de realización preferidas se representan por secciones y a modo de ejemplo para una columna de destilación de carbonato de diarilo en las Figs. 5a y 5b. Las correspondientes disposiciones también son posibles para las demás columnas de destilación y/o columnas de reacción usadas en el procedimiento. Con preferencia, varias de las columnas de reacción y/o columnas de destilación usadas en el procedimiento presentan uno de los condensadores superiores mencionados previamente.

En la forma de realización representada en la Fig. 5a, el diámetro de la columna en el rango de condensación queda inalterado. Los vapores (70) que suben de la parte de refuerzo, en caso existente preferentemente de la parte de refuerzo superior  $K_NVT$  se condensan en el o los condensadores integrados de la parte superior  $K_N C_{1-N}$ . Una parte del condensado se da como reflujo (71) nuevamente a la sección superior de la columna. La parte restante del condensado se evacua hacia fuera como destilado (72) de la columna. Los vapores inertes y/o no condensados (73) se extraen en la parte superior de la columna.

En algunas formas de condensadores, puede ser ventajoso configurar la sección transversal de la columna de forma variable. Si la conducción de los vapores por condensar es, por ejemplo, de abajo hacia arriba, la cantidad de vapor se reduce hacia arriba. Mediante una reducción del diámetro de la columna en dirección a la parte superior de la columna, se adapta la sección transversal de la columna disponible para el vapor a la cantidad de vapor que se reduce hacia arriba. Tal forma de realización se representa a modo de ejemplo en la Fig. 5b. En este caso, la extracción de los vapores no condensados no debe discurrir forzosamente arriba. Si se selecciona, por ejemplo, una construcción en la que se introduce un haz de placas o tubos desde arriba en la columna, la extracción de los vapores no condensados también se puede hallar lateralmente.

En formas de realización preferidas del procedimiento según la invención, los conductos y agregados que llevan mezclas, que presentan un punto de solidificación de más de 30 °C, con preferencia, más de 40 °C, se calientan a temperaturas por encima de este punto de solidificación, con preferencia, a temperaturas de más de 1 °C por encima de este punto de solidificación, con preferencia especial, a temperaturas de más de 5 °C por encima de este punto de solidificación. De esta manera, se evitan precipitaciones de sustancias sólidas dentro de estos conductos y agregados, y se facilita considerablemente la nueva operación de las correspondientes plantas después de haber estado detenidas.

El procedimiento según la invención se realiza preferentemente de modo continuo.

El procedimiento de acuerdo con la invención se describe por ejemplo con ayuda de las Figuras 1 a 14.

La Figura 1 describe una primera etapa de transesterificación mediante rectificación reactiva en una primera columna de reacción con condensador intermedio en general, una segunda etapa de reacción para la transesterificación o bien para el desproporcionamiento de carbonato de alquilo en una segunda columna de reacción y una separación de la mezcla que se presenta en la primera columna de reacción como producto de la parte superior que contiene carbonato de dialquilo y alcohol de reacción en otra etapa de procedimiento que contiene por lo menos una columna de destilación de separación.

La Figura 2 describe una forma de realización especialmente preferida de una primera columna de reacción (columna de rectificación de la reacción) con una disposición externa y combinación con la vaporización del carbonato de dialquilo para la reconducción del calor de condensación que se presenta.

La Figura 3 describe una forma de realización preferida de la separación de carbonato de dialquilo y alcohol de reacción después del procedimiento híbrido.

La Figura 4 describe una forma de realización preferida de la etapa (e) para la purificación del carbonato de dialquilo obtenida en una reacción de dos etapas.

La Figura 5a describe a modo de recortes la condensación en la parte superior de una columna de reacción o destilación usada en el procedimiento, con una reducción del diámetro de la columna en la región de la parte superior de la columna.

La Figura 5b describe a modo de recortes la condensación en la parte superior de una columna de reacción o destilación usada en el procedimiento, con una reducción del diámetro de la columna en la dirección hacia la parte superior de la columna.

La Figura 6 describe una sección (d) del procedimiento para la separación de los compuestos secundarios de punto de ebullición intermedio, cuyo punto de ebullición se halla entre el del carbonato de dialquilo empleado y el del carbonato de alquilarilo formado en la reacción.

La Figura 7 describe una forma de realización preferida de la sección (e) del procedimiento para la purificación del carbonato de diarilo obtenido en por lo menos una reacción de dos etapas, en donde la sección (e) del

procedimiento presenta solamente una única columna de destilación.

La Figura 8 describe otra forma de realización preferida de la sección (e) del procedimiento para la purificación del carbonato de diarilo obtenido en una reacción de por lo menos dos etapas, con columna de corriente lateral integrada.

- 5 La Figura 9 describe otra forma de realización preferida de la sección (e) del procedimiento para la purificación del carbonato de diarilo obtenido en una reacción de por lo menos dos etapas con una columna de corriente lateral integrada, en donde la columna de corriente lateral dispone tanto de una parte de refuerzo como también de una parte de salida.

- 10 La Figura 10 describe otra forma de realización preferida de la sección (e) del procedimiento para la purificación del carbonato de diarilo obtenido en una reacción de por lo menos dos etapas, en donde la columna de destilación está configurada como columna con pared de separación con una extracción de corriente lateral en forma de líquido.

La Figura 11 describe otra forma de realización preferida de la sección (e) del procedimiento para la purificación del carbonato de diarilo obtenido en una reacción de por lo menos dos etapas, en donde la columna de destilación está configurada como columna con pared de separación con una extracción de corriente lateral en forma de vapor.

- 15 La Figura 12 describe una forma de realización preferida de la sección (e) del procedimiento para la separación de los compuestos secundarios de puntos de ebullición intermedios, cuyo punto de ebullición se halla entre el del carbonato de dialquilo empleado y el del carbonato de alquilarilo formado en la reacción, estando la segunda columna de destilación para los compuestos de puntos de ebullición intermedios, configurada como columna con pared de separación.

- 20 La Figura 13 describe a modo de recortes otra forma de realización preferida de la condensación en la parte superior de una columna de reacción o de destilación usada en el procedimiento, teniendo lugar la condensación en otra sección de la columna y teniendo lugar la evacuación del calor de condensación por intermedio de un intercambiador de calor externo.

- 25 La Figura 14 describe una forma de realización preferida del procedimiento en su conjunto con las etapas de procedimiento (a) a (e).

Las Figuras sirven para una explicación, dada a título de ejemplo, de la invención y no han de interpretarse como una limitación.

En las Figuras 1 a 14 rigen los siguientes significados:

$K_1$  Columna de reacción de carbonato de alquilarilo (primera columna de reacción)

- 30  $K_1C_{1-N}$  Condensadores superior(es) 1 a N de  $K_1$

$K_1E_{1-N}$  Evaporador 1 a N de  $K_1$

$K_1IC_{1-N}$  Condensador(es) intermedio(s) 1 a N de  $K_1$

$K_1VT_1$  Parte de refuerzo inferior de  $K_1$

$K_1VT_N$  Parte de refuerzo superior de  $K_1$

- 35  $K_1W_1$  Precalentador/Evaporador/sobrecalentador de  $K_1$  para la corriente que contiene carbonato de dialquilo

$K_1W_2$  Precalentador/Evaporador/sobrecalentador de  $K_1$  para la corriente de educación con compuesto aromático de hidroxilo

$K_1RZ$  Zona de reacción de  $K_1$

$K_1AT$  Parte de salida de  $K_1$

- 40  $K_1E_{RZ-1-N}$  Evaporadores intermedios 1 a N en la región de reacción de  $K_1$

$K_2$  Columna de reacción de carbonato de diarilo (segunda columna de reacción)

$K_2C_{1-N}$  Condensador(es) superiores 1 a N de  $K_2$

$K_2C_{N+1}$  Condensador para corriente de vapores desprendidos residuales de  $K_2C_{1-N}$  que contiene compuestos secundarios de puntos de ebullición intermedios

- 45  $K_2E_{1-N}$  Evaporadores 1 a N de  $K_2$

- $K_2VT$  Parte de refuerzo de  $K_2$
- $K_2AT$  Parte de salida y zona de reacción de  $K_2$
- $K_2E\_AT_{1-N}$  Evaporadores intermedios 1-N en la parte de salida de  $K_2$
- $K_3$  Columna de destilación fina de carbonato de diarilo (primera columna de destilación de carbonato de diarilo)
- 5  $K_3C_{1-N}$  Eventualmente uno o más condensadores superiores de varias etapas 1 a N de  $K_3$
- $K_3E_{1-N}$  Eventualmente uno o más evaporadores de varias etapas 1 a N de  $K_3$
- $K_3E_{N+1}$  Evaporador adicional para la reconcentración de la corriente del producto de parte inferior de columna reintroducida en el procedimiento desde la parte inferior de la columna  $K_3$  y/o del o de los evaporadores de columna  $K_3E_{1-N}$
- 10  $K_3SC_{1-N}$  Eventualmente uno o más condensadores 1 a N para la corriente lateral en forma de vapor de  $K_3$
- $K_3VT_1$  Parte de refuerzo superior de  $K_3$
- $K_3VT_2$  Parte de refuerzo inferior a  $K_3$
- $K_3AT_1$  Parte de salida superior de  $K_3$
- $K_3AT_2$  Parte de salida inferior de  $K_3$
- 15  $K_3T$  Pared de separación de  $K_3$
- $K_3TLO$  Parte de refuerzo en el lado de admisión de la pared de separación de  $K_3$
- $K_3TLU$  Parte de salida en el lado de admisión de la pared de separación de  $K_3$
- $K_3TRU$  Parte de refuerzo en el lado de extracción de la pared de separación de  $K_3$
- $K_3TRO$  Parte de salida en el lado de extracción de la pared de separación de  $K_3$
- 20  $K_4$  Columna de corriente lateral de carbonato de diarilo (segunda columna de destilación de carbonato de carbonato de diarilo)
- $K_4C_{1-N}$  Eventualmente uno o más condensadores laterales de varias etapas 1 a N de  $K_4$
- $K_4VT$  Parte de refuerzo de  $K_4$
- $K_4AT$  Parte de salida de  $K_4$
- 25  $K_4E_{1-N}$  Eventualmente evaporadores de varias etapas 1 a N de  $K_4$
- $K_5$  Columna de destilación de carbonato de dialquilo
- $K_5VT$  Parte de refuerzo de  $K_5$
- $K_5AT$  Parte de salida de  $K_5$
- $K_5W_1$  Precalentador/Evaporador de  $K_5$  para alcohol de reacción y corriente que contiene carbonato de dialquilo
- 30  $K_5C_{1-N}$  Uno o más condensadores superiores 1 a N de  $K_5$
- $K_5E_{1-N}$  Evaporadores 1 a N de  $K_5$
- $KE\_AT_{1-N}$  Evaporadores 1 a N en la parte de salida de  $K_5$
- $K_6$  Columna de destilación del alcohol de destilación
- $K_6C_{1-N}$  Uno o más condensadores superiores 1 a N de  $K_6$
- 35  $K_6E_{1-N}$  Evaporadores 1 a N de  $K_6$
- $K_6VT$  Parte de refuerzo de  $K_6$
- $K_6AT$  Parte de salida de  $K_6$

M Separación de membrana (permeación del vapor o preevaporación)

MRC Condensador para el material retenido después de la separación por membrana

MPC Condensador para el material permeado después de la separación por membrana

K<sub>7</sub> Columna de preconcentración de éter alquilarílico (primera columna de puntos de ebullición intermedios)

5 K<sub>7</sub>C<sub>1-N</sub> Eventualmente uno o más condensadores superiores de varias etapas 1 a N de K<sub>7</sub>

K<sub>7</sub>E<sub>1-N</sub> Eventualmente evaporadores de varias etapas 1 a N de K<sub>7</sub>

K<sub>7</sub>VT Parte de refuerzo de K<sub>7</sub>

K<sub>7</sub>AT Parte de salida de K<sub>7</sub>

K<sub>8</sub> Columna de éter alquilarílico (segunda columna de puntos de ebullición intermedios)

10 K<sub>8</sub>C<sub>1-N</sub> Eventualmente uno o más condensadores superiores de varias etapas 1 a N de K<sub>8</sub>

K<sub>8</sub>SC<sub>1-N</sub> Eventualmente uno o varios condensadores de varias etapas 1 a N para la corriente lateral en forma de vapor de K<sub>8</sub>

K<sub>8</sub>E<sub>1-N</sub> Eventualmente evaporadores de varias etapas 1 a N de K<sub>8</sub>

K<sub>8</sub>VT parte de refuerzo de K<sub>8</sub>

15 K<sub>8</sub>AT<sub>1</sub> Parte de salida superior de K<sub>8</sub>

K<sub>8</sub>AT<sub>2</sub> Parte de salida inferior de K<sub>8</sub>

K<sub>8</sub>T Tabique de separación de K<sub>8</sub>

K<sub>8</sub>TLO Parte de refuerzo en el lado de admisión de la pared de separación de K<sub>8</sub>

K<sub>8</sub>TLU Parte de salida en el lado de admisión de la pared de separación de K<sub>8</sub>

20 K<sub>8</sub>TRU Parte de refuerzo en el lado de extracción de la pared de separación de K<sub>8</sub>

K<sub>8</sub>TRO Parte de salida en el lado de extracción de la pared de separación de K<sub>8</sub>

K<sub>N</sub> Una de las columnas de reacción o de destilación K<sub>1</sub> a K<sub>8</sub>

K<sub>N</sub>C<sub>1-N</sub> Eventualmente uno o más condensadores superiores de varias etapas K<sub>1</sub> a K<sub>8</sub>

K<sub>N</sub>VT Parte de refuerzo de K<sub>N</sub>

25 K<sub>N</sub>CS<sub>1-N</sub> Uno o más segmentos de columna 1 a N con condensación directa

K<sub>N</sub>W<sub>1-N</sub> Intercambiadores de calor 1 a N para refrigerar una corriente de circulación para la condensación en K<sub>N</sub>CS<sub>1-N</sub> de K<sub>N</sub>

Además, en las Figuras 1 a 14 se mencionan las siguientes corrientes de material:

1 Corriente de aporte de educto que contiene carbonato de dialquilo

30 2 Corriente de aporte de educto que contiene compuesto aromático de hidroxí

3 Destilado de K<sub>2</sub>

4 Destilado de K<sub>1</sub>

5 Corriente contiene carbonato de dialquilo y alcohol de reacción

6 Productos de parte inferior de la columna K<sub>1</sub>

35 7 Purgado de los materiales de puntos de ebullición intermedios

8 Producto de parte inferior de la columna K<sub>2</sub>

9 Corriente que contiene carbonato de alquilarilo y compuesto aromático de hidroxí

- 10 Se retira del sistema el alcohol de reacción procedente de K<sub>6</sub>
- 11 Corriente que contiene carbonato de dialquilo procedente de K<sub>5</sub>
- 12 Destilado de K<sub>6</sub>
- 13 Destilado de K<sub>5</sub>
- 5 14 Corriente que contiene carbonato de dialquilo y alcohol de reacción
- 15 Corriente que contiene carbonato de dialquilo hacia K<sub>1</sub>
- 16 Corriente que contiene compuesto aromático de hidroxí hacia K<sub>1</sub>
- 17 Corriente que contiene carbonato de dialquilo después de vaporización
- 18 Corriente con compuesto aromático de hidroxí después de calentamiento
- 10 19 Corriente de vapor en la parte superior de K<sub>1</sub>
- 21 Mezcla de vapor -líquido procedente del evaporador de parte inferior de la columna K<sub>1</sub>
- 22 Mezcla de vapor procedente de la parte del refuerzo inferior de K<sub>1</sub>
- 23 Condensado del o de los condensadores intermedios de K<sub>1</sub>
- 24 Escurrimiento de la mezcla de líquidos procedente de la parte de refuerzo superior de K<sub>1</sub>
- 15 25 Retorno de K<sub>1</sub>
- 26 Mezcla residual de vapor procedente de la condensación de K<sub>1</sub>
- 27 Corriente de vapor en la parte superior de K<sub>1</sub>
- 28 Escurrimientos de la mezcla de líquidos procedente de la zona de reacción o eventualmente parte de salida de K<sub>2</sub>
- 29 Mezcla de vapor-líquido procedente del evaporador de parte inferior de la columna K<sub>2</sub>
- 20 30 Retorno de K<sub>2</sub>
- 31 Corriente del vapor en la parte superior de K<sub>5</sub>
- 32 Retorno de K<sub>5</sub>
- 33 Mezcla de aporte hacia K<sub>5</sub>
- 34 Destilado de K<sub>5</sub> hacia la separación por membrana (M).
- 25 35 Separación del material retenido por membrana (M) hacia el condensador (MRC)
- 36 Material retenido líquido hacia K<sub>5</sub>
- 37 Material permeado de la separación por membrana (M) hacia condensador (MPC)
- 38 Corriente que contiene compuestos secundarios de punto de ebullición intermedios
- 39 Corriente que contiene compuesto aromático de hidroxí procedente de K<sub>8</sub>
- 30 40 Corriente de material destilado que contiene materiales de puntos de ebullición intermedios
- 41 Producto de parte inferior de columna que contiene materiales de puntos de ebullición intermedios, para su evacuación
- 42 Producto de parte inferior de la columna K<sub>8</sub> hacia K<sub>1</sub> o K<sub>2</sub>
- 43 Producto de parte inferior de columna que contiene compuesto aromático de hidroxí y compuestos secundarios consistentes en materiales de puntos de ebullición intermedios
- 35 44 Corriente de vapor en la parte superior de K<sub>7</sub>
- 45 Retorno de K<sub>7</sub>

- 46 Corriente de vapor residual después de la condensación en  $K_7C_{1-N}$
- 47 Corriente de vapor en la parte superior de  $K_8$
- 48 Retorno de  $K_8$
- 49 Vapor residual después de condensación en  $K_8C_{1-N}$
- 5 50 Corriente de contienda compuesto hidroxi y catalizador
- 51 Corriente que contiene carbonato de diarilo de elevada pureza
- 52 Corriente que contiene compuestos secundarios de elevados puntos de ebullición y catalizador
- 53 Corriente que contiene compuestos secundarios de puntos de ebullición intermedios
- 10 54 Corriente que contiene compuestos secundarios de elevados puntos de ebullición y catalizador, para su evacuación.
- 55 Corriente que contiene compuestos secundarios de elevados puntos de ebullición y catalizador
- 56 Corriente de vapores desprendidos que contiene carbonato de diarilo hacia  $K_3$
- 57 Corriente de vapores desprendidos que contiene carbonato de diarilo hacia  $K_4$
- 58 Corriente de vapores desprendidos de  $K_3$
- 15 59 Corriente de vapor residual después de condensación en  $K_3C_{1-N}$
- 60 Retorno de  $K_3$
- 61 Producto del parte inferior de la columna  $K_4$
- 62 Corriente de vapores desprendidos de  $K_4$
- 63 Retorno de  $K_4$
- 20 64 Esguerramiento del líquido procedente de la parte de salida inferior de  $K_3$
- 65 Producto de parte inferior de la columna  $K_8$
- 66 Corriente de vapores desprendidos residuales después de la condensación en  $K_4C_{1-N}$
- 67 Corriente de purga desde el producto de parte inferior de la columna  $K_4$
- 68 Corriente lateral que contiene compuestos hidroxi aromático procedentes de  $K_8$
- 25 69 Corriente de vapores desprendidos procedentes de la parte salida de  $K_3$  hacia el lado de aporte (realización como columna de pared de separación)
- 70 Corriente de vapores desprendidos procedentes de la parte de  $K_N$  hacia la condensación
- 71 Retorno desde la parte del refuerzo de  $K_N$
- 72 Material destilado
- 30 73 Corriente de vapores desprendidos residuales después de la condensación
- 74 Circulación externa en caso de condensación en un segmento de columna antes del enfriamiento
- 75 Circulación externa en caso de condensación en un segmento de columna después del enfriamiento
- 76 Corriente de vapores desprendidos procedentes de la parte de salida de  $K_3$  hacia el lado de extracción (realización como columna con pared de separación)
- 35 77 Líquido procedente de la parte del refuerzo de  $K_3$  hacia el lado de aporte (realización como columna con pared de separación)
- 78 Líquido procedente de la parte de salida de  $K_3$  hacia la extracción (realización como columna con pared de separación).



La Figura 1 muestra entre otros una primera columna de reacción  $K_1$ , en la que ambas corrientes de educto, es decir, una corriente 16 que contiene compuesto aromático de hidroxí y una corriente 15 que contiene carbonato de dialquilo son conducidos a la región de una zona de reacción RZ en el sentido de una transesterificación a contracorriente entre sí y son convertidos en carbonatos de alquilarilo y proporciones reducidas de carbonatos de diarilo.

La corriente 15 que contiene el carbonato de dialquilo puede – en especial en el caso de procedimientos llevados a cabo de manera continua-, contener, además del carbonato de dialquilo también partes del compuesto aromático de hidroxí, el compuesto hidroxí alifático  $R_1-OH$  y/o  $R_2-OH$  (alcohol de reacción) que se presentan durante la reacción, cantidades muy reducidas del carbonato de alquilarilo y/o carbonato de diarilo que se presentan durante la transesterificación y componentes secundarios indeseados que se presentan durante la reacción. La corriente que contiene el carbonato de dialquilo 15 presenta por ejemplo de 0 a 5 % en peso, preferentemente de 0,05 a 3 % en peso y de manera especialmente preferida de 0,05 a 2 % en peso, de alcohol de reacción, de 0 a 40 % en peso, preferentemente de 0 a 30 % en peso, de manera especialmente preferida de 0 a 5 % en peso, de compuesto aromático de hidroxí, de 0 a 5 % en peso de carbonato de diarilo, y de 0 a 5 % en peso de carbonato de diarilo y de 0 a 5 % en peso de cualesquiera otros compuestos secundarios que se presenten durante la reacción (como por ejemplo, éter de alquilarilo) o impurezas que ya están contenidas en los eductos, en cada caso referido al peso total de la corriente que contiene carbonato de dialquilo. Es preferible que la corriente 15 que contiene el carbonato de dialquilo contenga de 50 a 100 % en peso de carbonato de dialquilo, referido al peso total de la corriente que contiene carbonato de dialquilo, en donde las partes de los componentes individuales anteriormente mencionados se suman hasta completar el 100 % en peso. La corriente 16 que contiene el compuesto aromático de hidroxí puede - en especial en el caso de procedimientos llevados a cabo de manera continua- contener, además del compuesto aromático de hidroxí, también partes del carbonato de dialquilo, de carbonato de alquilarilo y/o carbonato de diarilo que se presentan durante la transesterificación, en cantidades muy reducidas el alcohol de reacción y los productos secundarios indeseados que se presentan durante la reacción. Por ejemplo, el contenido de carbonato de dialquilo puede representar de 0 a 50%, el contenido de alcohol de reacción de 0 a 10 % en peso, preferentemente de 0 a 5 % en peso, el contenido de carbonato de alquilarilo y de carbonato de diarilo en cada caso de 0 a 10 % en peso, preferentemente de 0 a 5 % en peso, y el contenido de los compuestos secundarios indeseados de 0 a 5 % en peso, preferentemente de 0 a 1 % en peso, referido en cada caso al peso total de la corriente que contiene el compuesto aromático de hidroxí. Además, junto con la corriente 16 que contiene el compuesto aromático de hidroxí es posible introducir el catalizador en la columna de reacción. En este caso, el contenido de catalizador es preferentemente de 0 a 5 % en peso, referido al peso total de la corriente que contiene el compuesto aromático de hidroxí. Es preferible que la corriente 16 que contiene el compuesto aromático de hidroxí contenga de 50 a 100 % en peso de compuesto aromático de hidroxí, referido al peso total de la corriente que contiene el compuesto aromático de hidroxí, en donde las porciones de los componentes Individuales anteriormente mencionados se añaden hasta completar el 100 % en peso.

La corriente 15 que contiene el carbonato de dialquilo es evaporada parcial o totalmente antes de su introducción en la columna  $K_1$ , y eventualmente se la sobrecalienta. La corriente 16 que contiene el compuesto aromático de hidroxí es calentada antes de su introducción en la columna  $K_1$ , y en este caso eventualmente se la evapora parcialmente. Las corrientes de educto 17 y 18, en cada caso después de vaporización y eventualmente sobrecalentamiento o bien después del recalentamiento, son conducidos en la zona de reacción  $K_1RZ$  a contracorriente entre sí, es decir la corriente 18 y que contiene el compuesto aromático de hidroxí es aportada en el extremo superior de la zona de reacción  $K_1RZ$  en forma recalentada, predominantemente líquida, y la corriente 17 que contiene el carbonato de dialquilo es aportada en el extremo inferior de la zona de reacción  $K_1RZ$  predominantemente en forma de gas o eventualmente ligeramente sobrecalentada. El compuesto hidroxí alifático  $R_1-O$  y/o  $R_2-OH$  que se presenta durante la reacción es extraído junto con carbonato de dialquilo todavía no convertido en la parte superior de la columna en forma de vapor (19), y el carbonato de alquilarilo poco volátil, es extraído junto con cantidades todavía no convertidas del compuesto aromático de hidroxí, carbonato de diarilo y eventualmente otros compuestos poco volátiles en forma de producto de la parte inferior de la columna  $K_1$ . La energía necesaria para la regulación del perfil de temperaturas puede generarse entre otros en la parte inferior de la columna mediante uno o varios evaporadores  $K_1E_{1-N}$ . Para ello se vaporiza parcialmente la mezcla líquida (20), que fluye desde la parte de salida  $K_1AT$ , o bien, en caso de no haber una parte de salida, desde la zona de reacción  $K_1RZ$ . En función de la realización del evaporador, se obtiene a la salida del evaporador solamente vapor o una mezcla de vapor-líquido (Corriente 21). El vapor contenido en la corriente 21 es aportado a la parte de salida desde abajo, o en caso de no haber una parte de salida, a la zona de reacción  $K_1RZ$  desde abajo. En la región de la zona de reacción, y por medio de evaporadores adicionales intermedios  $K_1E_{RZ1-N}$  es posible aportar calor. En la parte de salida instalada entre la zona de reacción  $K_1RZ$  y los evaporadores  $K_1E_{1-N}$  tiene lugar una reconcentración del carbonato de alquilarilo formado y del carbonato de diarilo, en donde ya en esta parte de la columna  $K_1$ , gracias al empobrecimiento en carbonato de dialquilo interviene en una medida ampliada la reacción de desproporcionamiento en carbonato de alquilarilo de manera obtener carbonato de diarilo.

En una o más partes de refuerzo situados entre el o los condensadores  $K_1C_{1-N}$  y la zona de reacción  $K_1RZ$  tiene lugar la reconcentración del compuesto hidroxí alifático formado durante la reacción (alcohol de reacción) y del carbonato de dialquilo excedente. En este aspecto debería regularse un contenido en uno o más compuestos aromáticos de hidroxí en el material destilado 4 de 0 a 40 % en peso, preferentemente de 0 a 10 % en peso, de

manera especialmente preferida de 0 a 5 % en peso, referido al peso total del material destilado 4. La parte de refuerzo está subdividida en por lo menos dos secciones, la parte de refuerzo superior y la parte de refuerzo inferior, en donde entre la parte de refuerzo superior  $K_1VT_N$  y la parte de refuerzo inferior  $K_1VT_1$  se encuentran uno o varios condensadores intermedios  $K_1IC_{1-N}$ , preferentemente por lo menos un condensador intermedio  $K_1IC1$ . Estos uno o más condensadores intermedios  $K_1IC_{1-N}$  o bien este condensador intermedio  $K_1IC1$  condensa una parte de los vapores 22 que ascienden desde la parte del refuerzo inferior  $K_1VT_1$ . La mezcla en forma de vapor 22 que ingresa en el o los condensadores intermedios  $K_1IC_{1-N}$ , preferentemente por lo menos un condensador intermedio  $K_1IC1$ , contiene preferentemente de 10 a 80 % en peso de compuesto aromático de hidroxí. Por ello, y debido a cantidades relativamente más elevadas de compuesto aromático de hidroxí, la temperatura de condensación en el o en los condensadores intermedios  $K_1IC_{1-N}$ , manifiestamente superior a la temperatura de condensación en el condensador superior  $K_1C_{1-N}$  (N: el condensador es eventualmente de varias etapas). En función de la presión de funcionamiento y de la condición del perfil de concentraciones, puede la temperatura de condensación en el o los condensadores intermedios hallarse preferentemente en un intervalo de 100 a 300 °C, preferentemente de 120 a 250 °C, más preferentemente de 150 a 240 °C, y en el condensador superior puede la temperatura hallarse preferentemente en un intervalo de 0 a 250 °C, más preferentemente de 40 a 200 °C. El material condensado 23 que se presenta en el o en los condensadores intermedios  $K_1IC_{1-N}$ , así como también el líquido 24 que fluye desde la parte de refuerzo  $K_1VT_N$  situada superiormente a éstos, son conducidos sobre la parte de refuerzo inferior  $K_1VT_1$ . Después del o de los condensadores intermedios, la mezcla en forma de vapor llega en la parte de refuerzo superior  $K_1VT_N$ . El vapor 19 procedente de la parte de refuerzo superior  $K_1VT_N$  es predominantemente condensado en el o en los condensadores  $K_1C_{1-N}$ , en donde el condensado es aportado parcialmente nuevamente como reflujo a la parte de refuerzo superior  $K_1VT_N$  (25) y es extraído parcialmente como corriente de material destilado 4. La corriente de material destilado 4 contiene esencialmente el carbonato de dialquilo introducido en exceso y el correspondiente alcohol alquílico R1-OH y/o R2-OH originado durante la reacción (alcohol de reacción) y eventualmente cantidades reducidas del compuesto aromático de hidroxí. El resto de la mezcla de vapor procedente del o de los condensadores  $K_1C_{1-N}$  es extraído como corriente de vapor 26.

El calor de condensación que se libera o en los condensadores intermedios  $K_1IC_{1-N}$ , preferentemente por lo menos el condensador intermedio  $K_1IC1$ , puede, como se describió anteriormente para el procedimiento de acuerdo con la invención, reconducir nuevamente de manera directa o indirecta en el procedimiento (no se muestra en las Figuras 1 y 14).

En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el calor de condensación que se presenta en el o los condensadores intermedios  $K_1IC_{1-N}$ , preferentemente por lo menos el condensador intermedio  $K_1IC1$ , es usado para calentar un medio portador de calor. El mismo se usa nuevamente para la vaporización y sobrecalentamiento de la corriente 15 que contiene el carbonato de dialquilo introducido durante la transesterificación a contracorriente en la columna de reacción  $K_1$ .

En la Figura 2 se muestra otra forma de realización preferida de la transesterificación en la primera columna de reacción en la presencia de por lo menos un condensador intermedio. En este caso se realizan el o los condensadores intermedios fuera de la primera columna de reacción. El calentamiento, vaporización y eventualmente el sobrecalentamiento de la corriente 15 que contiene el carbonato de dialquilo también tiene un lugar en el condensador intermedio. En este caso se conduce la mezcla 22 en forma de vapor de la parte de refuerzo inferior  $K_1VT_1$  hacia el o los condensadores intermedios  $K_1IC_{1-N}$ , preferentemente hacia por lo menos un condensador intermedio, donde dicha mezcla se condensa parcialmente. El material condensado 23 que se presenta en este caso es reconducido de regreso hacia la parte de refuerzo inferior  $K_1VT_1$ , y el vapor no condensado es conducido a la parte de refuerzo superior  $K_1VT_N$ . Por lo demás, el procedimiento mostrado en la Figura 2 se corresponde al procedimiento representado en la Figura 1. Por ello, las explicaciones dadas para la Figura 1 rigen de manera análoga.

De acuerdo con la Figura 1 se conduce el producto de la parte inferior de columna 6 de la primera columna de reacción  $K_1$  a una segunda columna de reacción  $K_2$ . Este producto puede presentar de 0 a 60 % en peso de carbonato de diarilo, de 5 a 80 % en peso de carbonato de alquilarilo, de 5 a 95 % del compuesto aromático de hidroxí, de 1 a 80 % en peso de carbonato de dialquilo, de 0 a 5 % de catalizador y de 0 a 5 % de otros productos secundarios que se presentan durante la reacción (tal como por ejemplo éter alquilarílico) o impurezas ya contenidas en los eductos, en cada caso referido al peso total de la corriente de producto de parte inferior de columna 6. Los datos porcentuales se refieren al peso total de la corriente de producto de la parte inferior de columna 6, en donde las partes de los componentes individuales anteriormente mencionados se suman hasta completar el 100 % en peso.

Además del producto de la parte inferior de la primera columna de reacción es también posible aportar por lo menos otra corriente 9 que contiene carbonato de alquilarilo, de la segunda columna de reacción. Dicha corriente 9 puede proceder por ejemplo de una etapa de elaboración final para la purificación del carbonato de diarilo, como por ejemplo una columna de destilación de carbonato de diarilo  $K_3$ .

Dicha corriente puede presentar de 0 a 10 % en peso de carbonato de diarilo, de 10 a 100 % en peso de carbonato de alquilarilo, de 0 a 90 % en peso del compuesto aromático de hidroxí, de 0 a 20 % de carbonato de dialquilo y de 0

a 20 % en peso de cualesquiera productos secundarios que se presenta durante la reacción (como por ejemplo éter alquilarílico) o impurezas ya contenidas en los eductos, en cada caso referido al peso total de la corriente que contiene carbonato de dialquilo. Los datos porcentuales se refieren al peso total de la corriente 9, en donde las partes de los componentes individuales anteriormente mencionados se suman hasta completar el 100 % en peso.

5 Las corrientes 6 y 9 son conducidas a la zona de reacción  $K_2AT$  de la segunda columna de reacción.

El alcohol de reacción  $R_1-OH$  y/o  $R_2-OH$  que se presenta durante la transesterificación es extraído junto con carbonato de dialquilo todavía no convertido o liberado durante el desproporcionamiento y compuesto aromático de hidroxilo no convertido, en la parte superior de la columna  $K_2$ , en forma de vapor (27), y el carbonato de diarilo, menos volátil, es extraído junto con cantidades todavía no convertidas del compuesto aromático de hidroxilo, carbonato de alquilarilo y eventualmente otros compuestos poco volátiles en forma de corriente líquida al pie de la segunda columna de reacción  $K_2$  (8).

La energía necesaria para la regulación del perfil de temperaturas se puede lograr entre otros en la parte inferior de la columna por medio de uno o varios evaporadores  $K_2E_{1-N}$ . A tal efecto se vaporiza parcialmente la mezcla líquida (28) que fluye desde la zona de reacción. En función de la realización del evaporador se obtiene a la salida del evaporador solamente vapor o una mezcla de vapor - líquido (corriente 29). El vapor contenido en la corriente 29 es conducido a la parte de salida ( $K_2AT$ ) que al mismo tiempo oficia también como zona de reacción y consiste en varias secciones, desde abajo. En la región de la zona de reacción  $K_2AT$ , mediante evaporadores intermedios adicionales  $K_2E_{ATI-N}$  es posible aportar calor. En la zona de reacción  $K_2AT$  y en el evaporador  $K_2E_{1-N}$  tiene lugar tanto una reacción (transesterificación y/o preferentemente un desproporcionamiento), como también una separación de los productos de reacción de bajo punto de ebullición formados (alcohol de reacción y carbonato de dialquilo) y del compuesto aromático de hidroxilo.

En una parte del refuerzo  $K_2VT$  situada entre el o los condensadores  $K_2C_{1-N}$  y la zona de reacción  $K_2AT$ , se reduce el contenido de compuestos de elevado punto de ebullición tales como por ejemplo carbonato de alquilarilo o carbonato de diarilo. En este respecto, se regula preferentemente un contenido de carbonato de alquilarilo en el material destilado de 0 a 20 % en peso, preferentemente de 0 a 5 % en peso, de manera más preferida de 0 a 2 % en peso, referido al peso total del material destilado 3. La parte de refuerzo puede realizarse de manera análoga a la primera columna de reacción con uno o varios condensadores intermedios. Sin embargo, en la forma de realización preferida representada en las Figuras 1 y 14 se ha realizado la parte de refuerzo de  $K_2$  sin uno o más condensadores intermedios.

El o los condensadores  $K_2C_{1-N}$ , en una forma de realización muy especialmente preferida, una cascada de condensadores, situados en la parte superior de  $K_2$ , condensan una parte de los vapores 27 que ascienden desde la parte de refuerzo  $K_2VT$ . La mezcla 27 en forma de vapor que ingresa en el o en los condensadores  $K_2C_{1-N}$  contiene preferentemente de 10 a 90 % en peso de compuesto aromático de hidroxilo. Por ello la temperatura de condensación en el o en los condensadores, y debido a las cantidades comparativamente elevadas de compuesto aromático de hidroxilo, es elevada. En función de la presión de funcionamiento y de la composición de la mezcla 27 en forma de vapor, puede la temperatura de condensación en el o en los condensadores estar situada preferentemente en el intervalo de 100 a 300 °C, más preferentemente de 120 a 250 °C, y de manera más preferida aun, de 150 a 240 °C. El material condensado es parcialmente reconducido como reflujo 30 a la parte de refuerzo  $K_2VT$  y parcialmente extraído como corriente de material destilado 3.

La corriente de material destilado contiene esencialmente compuesto aromático de hidroxilo y reducidas cantidades de alcohol de reacción, preferentemente de 0 a 5 % en peso, y puede ser reconducida de regreso hacia la corriente de educto de la primera columna de reacción

El material destilado de la primera columna de reacción (4) es eventualmente conducido junto con otras corrientes (5 y/o 6) que contienen alcohol de reacción y carbonato de dialquilo, eventualmente después del calentamiento y/o parcial vaporización de una columna de destilación  $K_5$  (columna de destilación de carbonato de dialquilo) para la separación del carbonato de dialquilo del alcohol de reacción formado, en donde la corriente 11 obtenida que contiene carbonato de dialquilo es reconducida nuevamente hacia la corriente de alimentación 15 que contiene carbonato de dialquilo de la primera columna de reacción, y el alcohol de reacción separado es retirado del procedimiento (10). Al respecto, la corriente 5 puede proceder por ejemplo de otras etapas de purificación o bien de separación de productos secundarios, como por ejemplo la separación de compuestos secundarios con puntos de ebullición medios en  $K_7$ .

Si el alcohol de reacción y el carbonato de dialquilo constituyen un material azeotrópico, como material destilado (13) de la columna de destilación  $K_5$  se obtiene preferentemente una mezcla aproximadamente azeotrópica. Por ello, para una separación completa del alcohol de reacción y carbonato de dialquilo es necesario por lo menos otra etapa de separación más.

Si el alcohol de reacción y el carbonato de dialquilo no forman un material azeotrópico, como material destilado se obtiene preferentemente alcohol de reacción con un contenido de 95 a 100 % en peso.

Como producto de la parte inferior de la columna de destilación  $K_5$  se extrae una mezcla que contiene carbonato de dialquilo con menos de 5 % en peso de alcohol de reacción.

5 La columna de destilación de carbonato de dialquilo  $K_5$  dispone de una parte de refuerzo con preferentemente 5 a 40 etapas teóricas para la reconcentración del alcohol de reacción y una parte de salida con preferentemente 5 a 40 etapas teóricas para la reconcentración del carbonato de dialquilo.

La energía necesaria para la destilación en la columna de destilación de carbonato de dialquilo puede generarse entre otros en la parte inferior de la columna mediante uno o varios evaporadores  $K_5E_{1-N}$ . En la región de la parte de salida  $K_5AT$  es posible aportar calor por medio de evaporadores intermedios adicionales  $K_5E_{AT1-N}$ .

10 El o los condensadores  $K_5C_{1-N}$  condensan los vapores 31 que ascienden desde la parte de refuerzo. El material condensado es reconducido parcialmente como reflujo 32 a la parte de refuerzo  $K_5VT$  y parcialmente como corriente de material destilado 13.

La corriente de material destinado 13 contiene alcohol de reacción y carbonato de dialquilo en una composición prácticamente azeotrópica. Si el alcohol de reacción y el carbonato de alquilarilo no forman una material azeotrópico, como material destilado se obtiene un alcohol de reacción prácticamente puro.

15 La presión de funcionamiento en la columna de destilación de carbonato de dialquilo ( $K_5$ ) se regula de manera tal que la columna puede ser operada con calor disipado del proceso de transesterificación. A tal efecto se usa preferentemente el calor de condensación procedente del condensador intermedio de la primera columna de reacción y/o del o de los condensadores de la segunda columna de reacción. Es preferible que la presión de funcionamiento en la columna  $K_5$  se regule de manera tal que la temperatura vaporización en la parte inferior de la  
20 columna  $K_5$  se encuentre por debajo de la temperatura de condensación del condensador intermedio de la primera columna de reacción y/o del o de los condensadores de la segunda columna de reacción.

Si bajo las condiciones reinantes en la columna de destilación  $K_5$  el alcohol de reacción y el carbonato de dialquilo forman un material azeotrópico, se podrá separarlos mediante rectificación con agente de arrastre o por extracción, basada en el procedimiento de presión dual o mediante la combinación de rectificación y separación por membrana.  
25 Se usa preferentemente el procedimiento de presión dual para separar el alcohol de reacción y el carbonato de dialquilo, que también se explica a título de ejemplo con ayuda de la Figura 1

Si el material destilado de la columna de destilación  $K_5$  tiene una composición azeotrópica, se lo conduce a otra columna (columna de destilación de alcohol de reacción,  $K_6$  en las Figuras 1 y 14), que funciona bajo una presión de funcionamiento situada por debajo de la presión de la columna de destilación  $K_5$ . Gracias a la diferente presión de funcionamiento se desplaza la posición del material azeotrópico hacia las porciones menores en el alcohol de  
30 reacción. Como producto de la parte inferior 10 de la columna de destilación  $K_6$  se obtiene alcohol de reacción con una pureza del 90 al 100 % en peso, y como material destilado de la columna se obtiene una mezcla prácticamente azeotrópica. En una forma de realización especialmente preferida, la columna  $K_6$  que opera bajo presión de funcionamiento reducida es operada con el calor de condensación del o de los condensadores superiores de la  
35 columna  $K_5$ .

. La columna de destilación del alcohol de reacción  $K_6$  dispone de una parte de refuerzo  $K_6VT$  con de 5 a 40 etapas teóricas para la reconcentración del alcohol de reacción y una parte de salida con de 5 a 40 etapas teóricas para la reconcentración del carbonato de dialquilo.

Además, se prefiere que el material azeotrópico consistente en alcohol de reacción y carbonato de dialquilo también  
40 pueda ser separado mediante un procedimiento híbrido en forma de una combinación de rectificación y separación por membrana (Cf. la Figura 3). En este caso, el material destilado de  $K_5$  es conducido hacia una separación por membrana M, que en sus diversas formas de realización ya ha sido descrita en lo que precede. Al respecto, en el lado del material permeado se obtiene una fracción 37 rica en alcohol de reacción, con un contenido de alcohol de reacción de por lo menos 70 % en peso, preferentemente de por lo menos 90 % en peso, referido al peso total de la fracción, y se condensa en el condensador MPC. El material retenido 35, que contiene una proporción de alcohol de  
45 reacción reducida en comparación con el material destilado de la columna  $K_5$ , es condensado en el condensador MRC, y preferentemente se lo reconduce a la columna de destilación  $K_5$  (/36).

La Figura 7 muestra a título ejemplo una variante especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención para purificar el producto de la parte inferior obtenido en la o las columnas de reacción adicionales de la  
50 etapa (b) que contienen carbonato de diarilo. La primera columna de destilación de carbonato de diarilo  $K_3$  de esta forma realización preferida presenta cuatro secciones: una sección de salida inferior ( $K_3AT_2$ ) y una sección de salida superior ( $K_3AT_1$ ), como también una parte de refuerzo inferior ( $K_3VT_2$ ) y una parte de refuerzo superior ( $K_3VT_1$ ). El producto de la parte inferior de la segunda columna de reacción (8) es conducido entre la parte de refuerzo inferior  $K_3VT_2$  y la parte de salida superior  $K_3AT_1$  de la columna.

55 La primera columna de destilación de carbonato de diarilo presenta además uno o varios condensadores superiores  $K_3C_{1-N}$  de una o varias etapas (de N-etapas) como también uno o varios evaporadores  $K_3E_{1-N}$  de múltiples etapas

(de N-etapas) para el producto de la parte inferior de la columna. Para la condensación o vaporización en varios aparatos (condensadores o bien evaporadores) son posibles tanto conexiones en paralelo como en serie como también combinaciones de conexiones en paralelo y en serie.

En cuanto a la condensación en el condensador superior pueden concebirse diversas formas de realización.

- 5 Además de las formas de realización representadas en las Figuras 5a y 5b del condensador superior integrado, la Figura 13 muestra otra forma de realización preferida de un condensador superior, que también puede usarse en otras secciones de variantes del procedimiento de acuerdo con la invención. En este aspecto, la condensación del vapor (70) ascendente desde la parte de refuerzo tiene lugar en una o varias secciones de columna adicionales ( $K_NCS_{1-N}$ ) con un condensado refrigerado en un circuito externo. En este aspecto, el líquido que egresa por el extremo inferior de esta sección de columna es extraído parcialmente (71) y conducido a uno o varios enfriadores externos  $K_NW_{1-N}$  que pueden estar conectados tanto en serie como también en paralelo para la disipación del calor de condensación que se presenta. El resto del líquido es sea retirado del procedimiento como destilado (72) o cedido como reflujo (71) sobre la parte de refuerzo  $K_NVT$ . Después de la refrigeración se reconduce el líquido (75) por arriba de la o de las secciones de columna adicionales  $K_NCS_{1-N}$  de regreso a la columna de destilación. Al respecto, para la condensación en la columna pueden usarse los materiales para fondos de columna, cuerpos de relleno o empaques estructurados ya anteriormente descritos. La extracción de los vapores no condensados 10 o de los inertes (73) tiene lugar por arriba de la o de las secciones de columna  $K_NCS_{1-N}$ .

- 20 El líquido 64 que egresa desde la parte de salida inferior  $K_3AT_2$  en la representación dada como ejemplo en la Figura 7, es vaporizado en una vaporización de una o más etapas (N-etapas), en donde las mezclas de vapor/líquido que se presentan son reconducidos nuevamente a la parte de salida inferior  $K_3AT_2$ . La vaporización tiene un preferentemente lugar en un intervalo de temperaturas de 150 a 300 °C, preferentemente de 160 a 200 °C y de manera especialmente preferida de 180 a 230 °C en la parte inferior de la columna. La temperatura en la parte superior de la columna es preferentemente de 40 a 250 °C, preferentemente de 50 a 200 °C y de manera especialmente preferida de 60 a 180 °C. Se obtiene un producto de parte inferior de la columna (55) con un contenido residual de carbonato de diarilo inferior al 95 % en peso, preferentemente inferior al 90 % en peso y de manera especialmente preferida inferior al 75 % en peso

Es preferible que el carbonato de diarilo purificado sea extraído como corriente lateral (57) en forma de vapor por arriba de la parte de salida inferior  $K_3AT_2$  y seguidamente condensado en un condensador de uno o más etapas (de N etapas)  $K_3SC_{1-N}$  y evacuado como líquido (51).

- 30 El calor de condensación que se presenta durante la condensación en el o en los condensadores puede usarse preferentemente para generar vapor de calefacción o para calefaccionar otras secciones del procedimiento, como por ejemplo aquellas usadas durante la producción de carbonatos de diarilo.

- La primera columna de destilación de carbonato de diarilo  $K_3$  es operada de manera preferible bajo una presión en su parte superior de 1 a 1.000 mbar (absolutos), de manera especialmente preferida de 1 a 100 mbar (absolutos) y de manera muy especialmente de 5 a 50 mbar (absolutos). Al respecto, la relación de reflujo se elige preferentemente de manera tal que el contenido de carbonato de diarilo en el destilado 10 sea preferentemente inferior a 10 % en peso, de manera especialmente preferida inferior al 5 % en peso y de manera muy especialmente preferida inferior al 1 % en peso, referido al peso total del destilado. A tal efecto se ajusta preferentemente una relación de reflujo de 0,2 a 5, de manera especialmente preferida de 0,2 a 2, y de manera más especialmente preferida de 0,3 a 1,6.

Si el carbonato de diarilo en bruto contiene como impurezas compuestos con un punto de ebullición entre el del carbonato de diarilo y el de carbonato de diarilo formado durante la fabricación del carbonato de diarilo como producto secundario, se podrá extraer éstas de acuerdo con la invención en otra corriente lateral (53) de la primera columna de destilación.

- 45 Como se ha representado en la Figura 7, el producto de la parte inferior de la columna de la primera columna de destilación de carbonato de diarilo (55) puede, para evitar pérdidas de catalizador ser reconducido en por lo menos un 50%, preferentemente en por lo menos un 80%, y de manera especialmente preferida en por lo menos 90%, de nuevo en la transesterificación a partir de por lo menos un carbonato de dialquilo con por lo menos un compuesto aromático de hidroxilo para la producción de carbonato de diarilo (52). En una forma de realización especialmente preferida, la parte residual (55) del producto de la parte inferior de la columna es conducida a uno o más evaporadores conectados en serie en paralelo  $K_3EN+1$  en vista de una reconcentración del residuo y recuperación parcial del carbonato de diarilo todavía contenido en el producto de la parte inferior de la primera columna de destilación de carbonato de diarilo. El carbonato de diarilo (56) recuperado en la reconcentración del residuo puede ser introducido en estado líquido o en forma de vapor, preferentemente en forma de vapor, en la primera columna de destilación. El residuo reconcentrado (54) puede ser retirado del procedimiento o ser introducido a una etapa de elaboración posterior con vista a la recuperación del catalizador.

En el caso de retirar el residuo reconcentrado (54) del procedimiento, la pérdida de carbonato de diarilo es inferior al 5%, inferior al 2%, más preferentemente inferior al 1%, y de manera especialmente preferida inferior al 0,5%, referido a las cantidades en carbonato de diarilo finalmente purificado.

La elaboración final anteriormente descrita del producto de la parte inferior de la columna de la primera columna de destilación de carbonato de diarilo puede llevarse a cabo de manera óptima también en todas las formas de realización propuestas en lo que sigue

En otra forma de realización especialmente preferida del procedimiento de acuerdo la invención, el carbonato de diarilo (57) extraído en la corriente lateral de la primera columna de destilación de carbonato de diarilo es purificado en por lo menos una primera columna de destilación de carbonato de diarilo, y preferentemente en una segunda columna de destilación de carbonato de diarilo. En la forma en una variante especialmente preferida de esta forma de realización, esta segunda columna de destilación de carbonato de diarilo se realiza sin parte de salida. Una variante especialmente preferida de este tipo de esta forma de realización preferida se ha presentado a título de ejemplo en la Figura 4.

En esta variante especialmente preferida el carbonato de diarilo es purificado en una primera columna de destilación de carbonato de diarilo  $K_3$  – como ya se describió en relación con la Figura 7 – y en una columna de corriente lateral adicional  $K_4$ . La corriente lateral en forma de vapor 57 es conducida a la segunda columna de destilación de carbonato de diarilo  $K_4$ , preferentemente a la parte inferior de ésta. Con respecto a la forma de realización de la Figura 7, la columna de destilación  $K_3$  presenta una acometida adicional (61) situado por arriba de la parte de salida inferior  $K_3AT_2$ , por medio de la que se reconduce el producto de la parte inferior de la columna, en estado líquido, procedente de la columna  $K_4$ , a la columna  $K_3$ .

La columna  $K_4$  muestra preferentemente por lo menos una sección. Se prefiere especialmente, tal como se representa en la Figura 4, que sea operada como una parte del refuerzo pura  $K_4VT_1$  y que posea preferentemente una capacidad de separación de 1 a 50, preferentemente de 2 a 30, y de manera especialmente preferida, de 5 a 20 etapas teóricas.

La segunda columna de destilación de carbonato de diarilo  $K_4$  es operada con una presión en su parte superior de 1 a 1.000 mbar (absolutos), de manera especialmente preferida de 1 a 100 mbar (absolutos) y más especialmente aun de 5 a 50 mbar (absolutos). La columna  $K_4$  es operada preferentemente con una relación de reflujo de 0,1 a 10, más especialmente preferida de 0,2 a 5, y de manera especialmente preferida de 0,2 a 2.

La condensación de los vapores (62) en la parte superior de la columna  $K_4$  puede tener lugar en una o más etapas en un condensador superior  $K_4C_{1-N}$ . Tiene preferentemente lugar en una o dos etapas en un intervalo de temperaturas de 70 a 250 °C, más preferentemente de 90 a 230 °C y más preferentemente aún de 90 a 210 °C. El calor de disipación que se presenta durante la condensación puede usarse de manera preferida para generar vapor de calefacción o para calefaccionar otras etapas del procedimiento, por ejemplo aquellas que se presentan durante la producción de carbonato de diarilo. El condensado que se presenta durante la condensación se entrega parcialmente como reflujo (63) a la columna  $K_4$ . La parte restante del condensado es extraída como destilado (51) (carbonato de diarilo purificado). Los materiales inertes y/o los vapores no condensado (66) son retirados del sistema.

En cuanto a la condensación en el condensador  $K_4C_{1-N}$  son adecuadas las mismas formas de realización como ya se describieron para la condensación en la parte superior de la primera columna de destilación de carbonato de diarilo  $K_3$  ( $K_3C_{1-N}$ )

Otra forma de realización especialmente preferida para la purificación del producto de la parte inferior de la columna obtenido en la o las columnas de reacción adicionales de la etapa (b) que carbonato de dialquilo, se representa en la Figura 8. Para el caso de la variante especialmente preferida, en la que la segunda columna de destilación de carbonato de diarilo se lleva a cabo sin parte de salida, es posible integrar la parte de refuerzo de esta segunda columna de destilación de carbonato de diarilo en la primera columna de destilación de carbonato de diarilo ( $K_3$ ). En este caso, una parte de los vapores (57) que vienen desde la parte de salida inferior de la primera columna de destilación ( $K_3AT_2$ ) llega a una parte de refuerzo integrada ( $K_4VT_1$ ), a efectos de reducir el contenido de materiales de elevado punto de ebullición. Los vapores (62) que egresan de la parte superior de esta columna de corriente lateral integrada son condensados en el o en los condensadores externos  $K_4C_{1-N}$  y parcialmente reconducidos como reflujo (63) nuevamente a la parte superior de la segunda columna de destilación de carbonato de diarilo. La parte restante del condensado es extraída como destilado (51) (carbonato de diarilo purificado). Los vapores no condensados (66) son retirados del sistema.

En una variante especialmente preferida de la forma de realización especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención bajo el uso de una segunda columna de destilación de carbonato de diarilo, se realiza esta segunda columna de destilación de carbonato de diarilo tanto con por lo menos una parte de refuerzo como también con por lo menos una parte de salida. Una variante especialmente referida de este tipo de esta forma de realización preferida se muestra en la Figura 9 como ejemplo.

La segunda columna de destilación de carbonato de diarilo  $K_4$  representada en la Figura 9 presenta tanto una parte de salida  $K_4AT$  como también una parte de refuerzo  $K_4AT_2$ . La corriente lateral 57 de la primera columna de destilación de carbonato de diarilo  $K_3$  puede ser condensada en primera instancia en un condensador de corriente lateral  $K_3SC_{1-N}$  de una o varias etapas y seguidamente ser introducida en la columna  $K_4$ . La segunda columna de

destilación de carbonato de diarilo es operada preferentemente bajo una presión en su parte superior de 1 a 1.000 mbar (absolutos), preferentemente de 1 a 100 mbar (absolutos), y de manera especialmente preferida de 5 a 50 mbar (absolutos). Al respecto resulta en la parte inferior de la columna una temperatura de 150 a 300 °C, preferentemente de 160 a 240 °C y de manera especialmente preferida de 180 a 230 °C

- 5 La segunda columna de destilación de carbonato de diarilo K<sub>4</sub> de acuerdo con la Figura 9 presenta preferentemente una capacidad de separación total de 5 a 100 etapas, preferentemente de 10 a 80 etapas y de manera precedente preferida de 30 a 80 etapas, presentando la parte de refuerzo correspondiente una capacidad de separación de 1 a 99, preferentemente de 1 a 79, y de manera especialmente preferida de 2 a 79. La columna de corriente lateral K<sub>4</sub> es operada preferentemente bajo una relación de reflujo de 0,5 a 20, preferentemente de 0,5 a 20, más  
10 preferentemente de 1 a 10, y de manera especialmente preferida de 1 a 5.

- La condensación de los vapores (62) en la parte superior de K<sub>4</sub> puede tener lugar en una o varias etapas en un condensador superior K<sub>4</sub>C<sub>1-N</sub>. Tiene preferentemente lugar en una o dos etapas en un intervalo de temperaturas de 70 a 250 °C, más preferentemente de 90 a 230 °C y más preferentemente aún de 90 A 210 °C. El calor de disipación que se presenta durante la condensación puede usarse de manera preferible para generar vapor de calefacción o para la calefacción de otras etapas del procedimiento, como por ejemplo las que se presentan durante la producción de carbonato de diarilo. El condensado que se presente durante la condensación es entregado parcialmente de nuevo como reflujo (63) a la segunda columna de destilación de carbonato de diarilo. La parte restante del condensado es extraída como destilado (51) (carbonato de diarilo purificado). Los vapores no condensados (66) son retirados del sistema.

- 20 La vaporización del líquido que fluye desde la parte de salida K<sub>4</sub>AT<sub>1</sub> de la segunda columna de destilación de carbonato de diarilo puede eventualmente tener lugar en una o varias etapas en un evaporador K<sub>4</sub>E<sub>1-N</sub>.

El producto de la parte inferior de la columna (67) de la segunda columna de destilación de carbonato de diarilo K<sub>4</sub> puede ser retirado total o parcialmente del procedimiento y/o puede conducirse total o parcialmente a la primera columna de destilación de carbonato de diarilo K<sub>3</sub>.

- 25 La forma de realización especialmente preferida anteriormente descrita del procedimiento de acuerdo con la invención bajo el uso de una segunda columna de destilación de carbonato de diarilo es especialmente adecuada para la purificación de carbonatos de diarilo con elevados requerimientos en cuanto a su calidad. Tales requerimientos elevados pueden encontrarse por ejemplo en un porcentaje reducido de componentes secundarios de elevados puntos de ebullición, pudiendo su proporción en el carbonato de diarilo reducirse en un 10 al  
30 100 % en peso, preferentemente de 20 a 90 % en peso y de manera especialmente preferida en un 25 a 30 % en peso, con respecto a un procedimiento en el que se utilice una única columna de destilación.

En una forma de realización especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la primera columna de destilación de carbonato de diarilo puede estar configurada como columna con pared de separación.

- Una forma de realización de este tipo con una primera columna de destilación de carbonato de diarilo como columna con pared de separación con siete secciones ha sido representada a título de ejemplo en la Figura 10. La columna de pared de separación K<sub>3</sub> representada en la Figura 10 muestra una parte de salida K<sub>3</sub>AT<sub>1</sub> en la parte inferior de la columna K<sub>3</sub>, en cada caso una sección superior K<sub>3</sub>TLO y una sección inferior K<sub>3</sub>TLU en el lado de acometida de la pared de separación T y una sección superior K<sub>3</sub>TRO y sección inferior K<sub>3</sub>TRU en el lado de extracción de la pared de separación T como también una parte del refuerzo superior K<sub>3</sub>VT<sub>1</sub> y una parte de refuerzo inferior K<sub>3</sub>VT<sub>2</sub> en la  
40 parte superior de la columna. El carbonato de diarilo bruto (8) es aportado entre la sección superior K<sub>3</sub>TLO y la sección inferior K<sub>3</sub>TLU en el lado de acometida de la pared de separación T de la columna, el carbonato de diarilo purificado (51) es extraído entre la sección superior K<sub>3</sub>TRFO y la sección inferior K<sub>3</sub>TRU en el lado de extracción de la pared de separación T de la columna.

- La sección superior K<sub>3</sub>TLO situada en el lado de acometida de la pared de separación sirve para separar los materiales de elevado punto de ebullición que se hallen contenidos en el material de acometida. La sección inferior K<sub>3</sub>LTU en el lado de acometida de la pared de separación sirve para separar los materiales de bajo punto de ebullición que se hallen contenidos en el carbonato del diarilo bruto o bien en la parte inferior de la segunda columna de reacción (8). La sección superior K<sub>3</sub>TRO situada en la extracción de la pared de separación sirve para separar los materiales de bajo punto de ebullición que se hallan contenidos en la corriente de líquido (78) que egresa de la parte de refuerzo K<sub>3</sub>VT<sub>2</sub> situada en la parte superior de la columna. La sección inferior al lado de extracción K<sub>3</sub>RU sirve para separar los materiales de elevado punto de ebullición que se hallan contenidos en la corriente de vapor (76) que egresa de la parte de salida K<sub>3</sub>AT<sub>1</sub>.

- La extracción del carbonato de diarilo purificado en el lado de extracción de la pared de separación puede tener lugar en forma líquida o de vapor. En el diseño de la columna puede el tipo de extracción influir considerablemente sobre la disposición de la pared de separación dentro de la columna. La pared de separación puede en cada caso estar desplazado hacia el lado de extracción o hacia el lado de acometida en la columna y de esta manera disminuir o agrandar la sección transversal del lado correspondiente con respecto al otro. En el caso de una extracción en forma de vapor del carbonato de diarilo purificado en el lado de extracción de la pared de separación, la sección  
55

transversal del lado de extracción de la columna es preferentemente más grande que la sección transversal del lado de acometida, es decir llega una mayor cantidad de vapor desde la parte de salida que en el lado de extracción. En el caso de una extracción líquida del carbonato de diarilo purificado en el lado de extracción de la pared de separación, la sección transversal de lado de acometida de la columna será preferentemente idéntica a la sección transversal del

En el caso de una extracción líquida del carbonato de diarilo purificado, que ha sido representado a título de ejemplo en la Figura 10, se extraen de 10 a 90%, preferentemente de 20 a 90%, de manera especialmente preferida de 50 a 85% del líquido que egresa desde la parte de salida  $K_3TRO$  del lado de extracción, en forma de corriente lateral 51. El resto del líquido es aportado hacia la sección inferior  $K_3TRU$  del lado de extracción. El líquido que egresa de la parte de refuerzo  $K_3VT_2$  se entrega en un 5 a 50%, preferentemente en un 10 a 50% y de manera especialmente preferida en un 10 a 40%, en el lado de acometida de la pared de separación, es decir por arriba de  $K_3TLO$  (77). El resto del líquido es entregado en el extremo superior del lado de extracción de la pared de separación, es decir sobre  $K_3TRO$ . (78). El vapor que asciende desde la parte de salida  $K_3AT_1$  es conducido en un 5 a 90%, preferentemente en un 10 a 80 y de manera especialmente preferida en un 20 a 75% al lado de acometida de la pared de separación (69).

En el caso de una extracción en forma de vapor del carbonato de diarilo purificado, que ha sido representado a título de ejemplo en la Figura 11, se extraen de 10 a 90%, preferentemente de 20 al 90%, y de manera especialmente preferida de 50 a 85% del vapor que egresa de la sección inferior  $K_3TRU$  del lado de extracción, como corriente lateral (57). El resto del vapor es conducido hacia la sección superior  $K_3TRO$  del lado de extracción. El líquido que egresa de la parte de refuerzo  $K_3VT_2$  es entregado en un 5 a 90%, preferentemente de 10 a 80% y de manera especialmente preferida de 20 a 60% en el lado de acometida de la pared de separación, es decir por arriba de  $K_3TLO$ . El resto del líquido es entregado en el extremo superior del lado de extracción de la pared de separación, es decir sobre  $K_3TRO$ . El vapor que asciende desde la parte de salida  $K_3AT_1$  es conducido en un 5 a 90%, preferentemente de 10 a 30% y más de manera especialmente preferida en un 20 a 60% hacia el lado de acometida de la pared de separación (69). En caso de una extracción en forma de vapor, la corriente lateral (57) extraída en forma de vapor es preferentemente condensada en uno o varios condensadores laterales  $K_3SC_{1-N}$  y evacuado como corriente de carbonato de diarilo líquido.

La parte de refuerzo superior de una columna con pared de separación de este tipo presenta preferentemente una capacidad de separación de 0 a 40, de manera especialmente preferida de 1 a 20, más preferentemente aún de 1 a 10 etapas teóricas, la parte de refuerzo inferior presenta preferentemente una capacidad de separación de 1 a 40, más preferentemente de 5 a 20, y de manera especialmente preferida de 5 a 15 etapas teóricas, la parte de salida presenta de manera preferible de 1 a 40, de manera especialmente preferida de 2 a 20 y de manera muy especialmente preferida de 2 a 15 etapas teóricas. La sección superior  $K_3TLO$  y la sección inferior  $K_3TLU$  en el lado de acometida de la pared de separación como también la sección superior  $K_3TRO$  y la sección inferior  $K_3TRU$  en el lado de extracción de la pared de separación presentan preferentemente, cada una de ellas, una capacidad de separación de 1 a 40, más preferentemente 2 a 20, y de manera especialmente preferida de 5 a 20 etapas teóricas.

Además, la columna con pared de separación presenta un condensador superior de una o varias etapas (de N etapas)  $K_3C_{1-N}$  como también un evaporador de una o varias etapas (de N etapas)  $K_3E_{1-N}$  para el producto de la parte inferior de la columna.

La condensación de los vapores en la parte superior de la columna con pared de separación puede tener lugar en una o varias etapas, preferentemente en una o dos etapas, en un intervalo de temperaturas de 40 a 250 °C, preferentemente de 50 a 200 °C y de manera especialmente preferida de 60 a 180 °C. En cuanto a la condensación en el condensador superior, son posibles las diversas formas de realización para condensadores ya anteriormente mencionados para las columnas de destilación.

El líquido (64) que egresa de parte de salida  $K_3AT_1$  es vaporizado en una evaporación de una o varias etapas (de N etapas), en donde los vapores de la mezcla de vapor/líquido que se presenta en este caso son reconocidos nuevamente a la parte de salida inferior  $K_3AT_1$ . La vaporización tiene preferentemente lugar en un intervalo de temperaturas de 100 a 250 °C, preferentemente de 150 a 240 °C y de manera especialmente preferida de 180 a 220 °C.

La columna con pared de separación es operada bajo una presión en su parte superior de 1 a 1.000 mbar (absolutos), de manera especialmente preferida de 1 a 100 mbar (absolutos) y de manera especialmente preferida de 5 a 50 mbar (absoluto). Al respecto, la relación de reflujo se regula de manera tal que el contenido de carbonato de diarilo en el destilado 10 es preferentemente inferior al 10 % en peso, de manera especialmente preferida inferior al 5 % en peso y de manera muy especialmente preferida inferior al 1 % en peso, referido al peso total del destilado.

Al respecto, se regula preferentemente una relación de reflujo de 0,2 a 5, de manera especialmente preferida de 0,2 a 2 y de una manera muy especialmente preferida de 0,3 a 1,6, en donde dentro de los alcances de la invención la relación de reflujo se corresponde a la relación ponderal del condensado conducido de regreso a la columna y el vapor extraído en la parte superior de la columna sin condensado conducido de regreso.

Si el carbonato de diarilo a ser purificado contiene como impureza compuestos con un punto de ebullición entre el



del carbonato de diarilo y el del carbonato de alquilarilo formado durante la producción del carbonato de diarilo como producto intermedio, es posible extraer ésta de acuerdo con la invención en otra corriente lateral (53) de la columna con pared de separación

- 5 En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la separación de los compuestos secundarios de puntos de ebullición intermedios tiene lugar en dos columnas de destilación. Una forma de realización preferida de este tipo se ha representado en la Figura 6.

10 La primera columna para materiales de puntos de ebullición intermedios representada en la Figura 6 (columna de preconcentración de éter alquilarílico)  $K_7$  presenta una parte de salida  $K_7AT$  con 50 a 40 etapas teóricas como también una parte de refuerzo  $K_7VT$  con de 5 a 40 etapas teóricas. La corriente, preferentemente líquida, procedente de la segunda columna de acción  $K_2$  (38) es conducida hacia la columna  $K_7$  por arriba de la parte de salida. La primera columna para materiales de punto de ebullición intermedio es preferentemente operada bajo una presión en su parte superior de 50 a 3000 mbar (absolutos), preferentemente de 100 a 2.000 mbar (absolutos), y de manera especialmente preferida de 500 a 1.500 mbar (absolutos).

15 La primera columna para materiales con puntos de ebullición intermedios es además operada de manera preferible bajo una relación de reflujo de 0,1 a 10, preferentemente de 0,5 a 5 y de manera especialmente referida de 0,5 a 2.

20 La condensación de los vapores (44) en la parte superior de  $K_7$  puede tener lugar en una o varias etapas en un condensador superior  $K_7C_{1-N}$ . El condensado que se presenta durante la condensación es entregado parcialmente de regreso como reflujo (45) a la primera columna para materiales con puntos de ebullición intermedios  $K_7$ . El resto del condensado es extraído como destilado (5), que contiene alcohol de reacción y carbonato de dialquilo. Los vapores no condensados (46) son retirados del sistema.

La vaporización del líquido que egresa de la parte de salida  $K_7AT$  de la primera columna para materiales de puntos de ebullición intermedios puede tener en una o varias etapas en un evaporador  $K_7E_{1-N}$ .

25 En el caso de la forma de realización especial representada en la Figura 6, el producto de la parte inferior (43) de la primera columna para materiales de puntos de ebullición intermedios  $K_7$ , que contiene compuesto aromático de hidroxi y compuestos secundarios con puntos de ebullición intermedios, es conducido hacia una segunda columna para materiales con puntos de ebullición intermedios (columna de éter alquilarílico)  $K_8$ .

30 La segunda columna para materiales de puntos de ebullición intermedios  $K_8$  presenta una parte de salida con dos secciones ( $K_8AT_1$  y  $K_8AT_2$ ) que en cada caso tienen una capacidad de separación de 5 a 40 etapas teóricas como también una parte de refuerzo  $K_8VT$  con de 5 a 40 etapas teóricas. El producto de la parte inferior de la primera columna para materiales de puntos de ebullición intermedios es conducido hacia la segunda columna para materiales de puntos de ebullición intermedios  $K_8$  por arriba de la parte de salida superior  $K_8AT_1$ . La segunda columna para materiales de puntos de ebullición intermedios es preferentemente operada con una presión en su parte superior de 50 a 3.000 mbar (absolutos), preferentemente de 100 a 2.000 mbar (absolutos) y de manera especialmente preferida de 500 a 1.500 mbar (absolutos).

35 La segunda columna para productos de puntos de ebullición intermedios es además operada preferentemente bajo una relación de reflujo de 1 a 1.000, preferentemente de 10 a 500 y de manera especialmente preferida de 50 a 200.

40 La condensación de los vapores (47) en la parte superior de  $K_8$  puede tener lugar en una o varias etapas en un condensador superior  $K_8C_{1-N}$ . El condensado que se presenta durante la condensación es entregado parcialmente sea como reflujo (48) a la segunda columna para materiales de puntos de ebullición intermedios  $K_8$ . La parte restante del condensado es extraída como destilado (40) que contiene compuestos secundarios de puntos de ebullición intermedios con un punto de ebullición por abajo del compuesto aromático de hidroxi. Los vapores no condensados (49) son retirados del sistema.

La vaporización del líquido que egresa de la parte de salida  $K_8AT$  de la segunda columna para materiales de puntos de ebullición intermedios  $K_8$  puede tener lugar en una o varias etapas en un evaporador  $K_{81-N}$ .

45 El producto (65) de la parte inferior de la segunda columna para materiales del punto de ebullición intermedios  $K_8$ , que contiene compuestos secundarios aromáticos de bajo punto de ebullición y carbonato de alquilarilo, es retirado del procedimiento (41) o bien se lo reconduce (42), en función del contenido de compuestos secundarios de punto de ebullición intermedios con un punto de ebullición superior al de los compuestos aromáticos de hidroxi,

50 El compuesto aromático de hidroxi es preferentemente extraído como corriente lateral, de manera especialmente preferida como corriente lateral en forma de vapor por arriba de la parte de salida  $K_8AT_2$ . En el caso de una extracción de corriente lateral en forma de vapor, la corriente (68) es condensada en el condensador  $K_8SC_{1-N}$  y reconducida a la reacción en la primera columna de reacción (39). El calor de condensación que se presenta durante la condensación de la corriente lateral en forma de vapor (68) puede usarse para generar un portador calórico o para la integración de energía en el proceso.

55 En otra forma de realización preferida puede la separación de los compuestos secundarios de puntos de ebullición

intermedios tener lugar en dos columnas de destilación, estando la segunda columna para materiales de puntos de ebullición intermedios configurada como columna con pared de separación. En la Figura 12 se ha presentado una forma de realización especial de este tipo.

- 5 En este caso se extrae la corriente lateral (68) en forma de vapor o líquida, de manera especialmente preferida en forma de vapor.

- 10 La columna con pared de separación  $K_8$  presenta preferentemente por lo menos seis secciones, una parte de salida  $K_8AT$  en la parte inferior de la columna  $K_8$ , en cada caso una sección superior  $K_8TLO$  y una sección inferior  $K_8TLU$  en el lado de acometida de la pared de separación  $T$  y una sección superior  $K_8TRO$  y sección inferior  $K_8TRU$  en el lado de extracción de la pared de separación  $T$  como también una parte de refuerzo  $K_8VT$  en la parte superior de la columna con en cada caso de 5 a 40 etapas teóricas.

Las explicaciones correspondientes a la primera columna para materiales de puntos de ebullición intermedios  $K_7$  como también con respecto a las otras corrientes y condensadores y evaporadores de la segunda columna para materiales de puntos de ebullición intermedios de acuerdo con la forma de realización preferida representada en la Figura 6 rigen de manera análoga para la forma de realización preferida de acuerdo con la Figura 12.

- 15 El ejemplo siguiente sirve para una explicación, dada como ejemplo, de la invención y no ha de interpretarse como una delimitación.

#### Ejemplos

##### Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

Para el ejemplo puede usarse una estructura global, como se muestra en la Figura 14

- 20 En una primera columna de reacción ( $K_1$ ) que contiene una parte de refuerzo superior ( $K_1VT_2$ ) con cuatro etapas teóricas, un condensador intermedio ( $K_1IC1$ ), una parte de refuerzo inferior ( $K_1VT_1$ ) con cuatro etapas teóricas, una zona de reacción ( $K_1RZ$ ) con 30 pisos de reacción (Hold up: 12 l), en donde tres pisos están equipados con elementos de calefacción ( $K_1E\_RZ1-3$ ) y una parte de salida  $K_1AT$  con 6 pisos (Hold-up: 12 l) se introducen dosificadamente 399,3 kg/hora de una mezcla (18) consistente en 85,4 % en peso de fenol, 9,2 % en peso de carbonato de dimetilo, 3,2 % en peso de carbonato de difenilo, ,5 % en peso de tetrafenolato de titanio, 0,3 % en peso de anisol, 0,3 % en peso de carbonato de metilfenilo y 0,1 % en peso de metanol en el extremo superior de la zona de reacción. En el extremo inferior de la zona de reacción ( $K_1RZ$ ) se introducen 539,6 kg/h de una mezcla de vapor sobrecalentada a 5 °C (17) consistente en 98,8 % en peso de carbonato de dimetilo, 0,9 % en peso en peso de fenol, 0,2 % en peso de anisol y 0,1 % en peso de metanol.

- 30 En este caso, se obtienen en la parte inferior de la columna 452,4 kg/h de una mezcla de producto (6) del 49,8 % en peso de fenol, 28,2 % en peso de metilfenilcarbonato, 12,3 % en peso de carbonato de difenilo, 8,1 % en peso de carbonato de dimetilo, 0,2 % en peso de anisol y 1,4 % en peso de tetrafenolato de titanio.

- 35  $K_1$  se opera a una presión superior (por encima de  $K_1VT_2$ ) de 3,6 bar y una relación de reflujo de 1,15. En este caso, se regula en la parte inferior de la columna una temperatura de 230 °C y en la zona de reacción ( $K_1RZ$ ) una temperatura de reacción media de 215 °C. Se opera un evaporador inferior  $K_1E1$  y tres evaporadores intermedios ( $K_1E\_RZ1-3$ ) en la zona de reacción con vapor de calentamiento a una presión de vapor de 35 bar, en donde como evaporador inferior ( $K_1E1$ ) se usa un evaporador de circulación natural y como evaporadores intermedios se usan registros de calentamiento integrados en los pisos de reacción. La temperatura de entrada en el condensador intermedio (por encima de  $K_1IC1$ ) es de 205 °C, la temperatura de salida es de 193 °C y el rendimiento de enfriamiento 57 kW. El calor de condensación que se produce en la condensación intermedia se puede usar para la generación de vapor de calentamiento con una presión de vapor de calentamiento de 8 bar (temperatura de rocío: 170,4 °C). La potencia calorífica necesaria para la evaporación de la corriente que contiene carbonato de dimetilo (15) es de 52 kW. La evaporación y el sobrecalentamiento del carbonato de dimetilo se produce a una temperatura de 135 a 152 °C, para lo cual se puede usar sin problemas el vapor usado en el condensador intermedio.

- 45 El producto de la parte inferior (6) de la primera columna de reacción ( $K_1$ ) se lleva a una segunda columna de reacción ( $K_2$ ), que contiene una parte de refuerzo ( $K_2VT$ ) con 10 niveles teóricos y una parte de separación ( $K_2AT$ ) con 22 niveles teóricos.

- 50 Adicionalmente, se dosifican 81,9 kg/h de una mezcla (9) del 69,9 % en peso de metilfenilcarbonato, 28,3 % en peso de fenol, 1,2 % en peso de carbonato de dimetilo, 0,5 % en peso de éter difenílico y 0,1 % en peso de carbonato de difenilo, de la destilación fina de carbonato de difenilo ( $K_3$ ) en el área de la parte de separación ( $K_2AT$ ).

En este caso, se obtienen en la parte inferior de la segunda columna de reacción ( $K_2$ ) 236,6 kg/h de una mezcla de producto (8) del 62,8 % en peso de carbonato de difenilo, 24,2 % en peso de metilfenilcarbonato, 9,8 % en peso de fenol, 0,4 % en peso de carbonato de dimetilo, 2,6 % en peso de tetrafenolato de titanio y 0,2 % en peso de éter difenílico.

Además, se extraen 238,2 kg/h de destilado líquido (3) con 83,5 % en peso de fenol, 15,5 % en peso de carbonato de dimetilo, 0,6 % en peso de metilfenilcarbonato, 0,3 % en peso de anisol y 0,1 % en peso de metanol.

5 La mezcla de vapor proveniente de la segunda columna de reacción ( $K_2$ ) se condensa sólo parcialmente, de modo que también se extraen 60 kg/h de una corriente de producto en forma de vapor (7) después de la condensación ( $K_2C1-3$ ), para descarga de compuestos secundarios de punto de ebullición medio, en especial anisol. Esta corriente de producto en forma de vapor contiene el 59,8 % en peso de carbonato de dimetilo, 38,2 % en peso de fenol, 1,6 % en peso de metanol, 0,3 % en peso de anisol y 0,1 % en peso de metilfenilcarbonato.

10 La segunda columna de reacción ( $K_2$ ) se opera a una presión superior (por encima de  $K_2VT$ ) de 1 bar y una relación de reflujo de 0,65. Mediante el uso de empaquetamientos estructurados en la parte de refuerzo y la parte de separación, la pérdida de presión en la columna está por debajo de 50 mbar. La mezcla que sale de la parte de separación ( $K_2AT$ ) tiene una temperatura de 198 °C y se lleva a una evaporación de dos etapas. La temperatura de salida después de la primera etapa de evaporación ( $K_2E1$ ) es de 209 y después de la segunda etapa de evaporación ( $K_2E2$ ), de 230 °C. Como evaporadores se usan en la primera etapa un evaporador de circulación natural y en la segunda etapa, un evaporador de tipo hervidor. La potencia del evaporador total es de 66,4 kW. Como el catalizador no es volátil, la reacción se restringe a la parte de separación, la parte inferior de la columna y los evaporadores. 15 Debido a las temperaturas comparativamente bajas en la parte de separación (188 -198 °C), la reacción tiene lugar preferentemente en la parte inferior de la columna y los evaporadores.

20 La condensación de la mezcla de vapor extraída en la parte superior de la segunda columna de reacción (27) se produce en tres etapas, a saber, en la primera etapa a 174 - 165 °C (45 kW), en la segunda etapa a 165 - 155 °C (17 kW) y en la tercera etapa, a 155 - 154 °C (1 kW). El calor de condensación de la primera y la segunda etapa, se usa para la separación de una mezcla de carbonato de dimetilo y metanol.

25 El destilado (4) de la primera columna de reacción  $K_1$  con una cantidad total de 486,6 kg/h contiene 90,6 % en peso de carbonato de dimetilo, 8,2 % en peso de metanol, 1 % en peso de fenol y 0,2 % en peso de anisol y se lleva junto con 36,6 kg/h de otra corriente (5), que contiene 97,3 % en peso de carbonato de dimetilo y 2,7 % en peso de metanol, a una elaboración en dos columnas de destilación  $K_5$  y  $K_6$  para la separación del metanol y la recuperación del carbonato de dimetilo.

En este caso, se obtienen 482 kg/h de una fracción de carbonato de dimetilo (11) con 98,75 % en peso de carbonato de dimetilo, 1 % en peso de fenol, 0,2 % en peso de anisol y 0,05 % en peso de metanol y 41 kg/h de una fracción de metanol (10) con 99,5 % en peso de metanol y 0,5 % en peso de carbonato de dimetilo.

30 Como el metanol y el carbonato de dimetilo forman un azeótropo, la separación de la mezcla se puede llevar a cabo usando el procedimiento de doble presión. En este caso, la mezcla se calienta primero en un precalentador hasta 137 °C y en este caso, también se evapora parcialmente, luego se descompone en una columna de destilación de carbonato de dimetilo  $K_5$  primero en la fracción de carbonato de dimetilo previamente mencionada como producto de la parte inferior (11) y 113,4 kg/h de una fracción con una composición casi azeotrópica (13) con 76,1 % en peso de metanol y 23,9 % en peso de carbonato de dimetilo como destilado. 35

La columna de destilación de carbonato de dimetilo ( $K_5$ ) trabaja a una presión superior de 5,5 bar y una relación de reflujo de 1,2 y tiene una parte de refuerzo ( $K_5VT$ ) con 16 niveles teóricos y una parte de separación ( $K_5AT$ ) con 7 niveles teóricos.

40 En este caso, resulta en la parte inferior de la columna una temperatura de 155,8 °C. El calor de evaporación necesario es de 58,2 kW. La evaporación del producto de la parte inferior se produce en dos evaporadores de circulación natural ( $K_5E1-2$ ), en donde la mayor parte del calor (45 kW) se intercambia en un evaporador de circulación que funciona al mismo tiempo como primer condensador de la segunda columna de reacción. El calor de evaporación restante se proporciona en un segundo evaporador de circulación por medio de vapor de calentamiento.

45 El intercambiador de calor para precalentar la corriente de entrada de la columna de destilación de carbonato de dimetilo ( $K_5W_1$ ) funciona al mismo tiempo como segundo condensador de la segunda columna de reacción, en donde la cantidad de calor transferida es de 17 kW.

50 En una columna de destilación de metanol ( $K_6$ ), que trabaja a una presión superior de 600 mbar y una relación de reflujo de 2,3, se separa metanol como producto de la parte inferior (41 kg/h; metanol/carbonato de dimetilo 99,5/0,5 % en peso). El destilado (12) con una cantidad total de 72,3 kg/h, 62,4 % en peso de metanol y 37,6 % en peso de carbonato de dimetilo se vuelve a llevar a la columna de destilación de carbonato de dimetilo.

La columna de destilación de metanol ( $K_6$ ) tiene un rendimiento de separación de 30 niveles teóricos, que se divide en partes iguales en la parte de refuerzo y la parte de separación.

55 El calor necesario en el evaporador de la columna de destilación de metanol (56 kW) se proporciona por medio de la condensación de los vapores provenientes de la columna de destilación de carbonato de dimetilo. El condensador de la columna de destilación de carbonato de dimetilo funciona así al mismo tiempo como evaporador de la columna

de destilación de metanol.

La mezcla inferior obtenida en la segunda columna de reacción ( $K_2$ ) (8) con 62,7/24,2/9,8/0,4/2,6/0,03 % en peso de carbonato de difenilo/metilfenilcarbonato/fenol/carbonato de dimetilo/tetrafenolato de titanio/salol y una cantidad total de 236,6 kg/h se lleva a una elaboración destilativa para aislamiento del carbonato de difenilo, separación de componentes de alto punto de ebullición y catalizador y compuestos de bajo punto de ebullición. Está compuesta por una columna de destilación fina de carbonato de difenilo  $K_3$  y una columna de corriente lateral de carbonato de difenilo  $K_4$  de acuerdo con la Fig. 4.

La columna de destilación fina de carbonato de difenilo ( $K_3$ ) está compuesta por cuatro secciones, una parte de refuerzo superior ( $K_3VT_1$ ) con 5, una parte de refuerzo inferior ( $K_3VT_2$ ) con 3, una parte de separación superior ( $K_3AT_1$ ) con 16 y una parte de separación inferior ( $K_3AT_2$ ) con 9 niveles teóricos. La condensación de los vapores que salen de la parte superior de la columna en el condensador de la parte superior ( $K_3C1$ ) y la evaporación parcial del líquido que corre de la parte de separación inferior ( $K_3AT_2$ ) en el evaporador ( $K_3E1$ ) para el producto de la parte inferior se produce en cada caso en una etapa.

La columna de destilación fina de carbonato de difenilo ( $K_3$ ) se opera a una presión superior de 15 mbar y una relación de reflujo de 0,7.

En este caso, se obtiene como destilado (9) una corriente con 69,9/28,3/1,2/0,5 % en peso de metilfenilcarbonato/fenol/carbonato de dimetilo /DPE. Por debajo de la parte de refuerzo superior ( $K_3VT_1$ ), se extraen 0,02 kg/h de líquido para descarga de componentes de punto de ebullición medio en la corriente lateral (53). Además, por debajo de la parte de refuerzo superior ( $K_3VT_1$ ) se extraen 201 kg/h de una corriente lateral en forma de vapor (57) con 99,9 % en peso de carbonato de difenilo. Como producto inferior (55) se obtienen 20,6 kg/h de una mezcla con 70/29,8/0,2 % en peso de carbonato de difenilo/tetrafenolato de titanio/salol.

La corriente lateral en forma de vapor (57) se lleva a una columna de corriente lateral ( $K_4$ ). Dispone únicamente de una parte de refuerzo ( $K_4VT$ ) con 9 niveles teóricos.

La columna de corriente lateral ( $K_4$ ) se opera en iguales condiciones de presión que la columna de destilación de carbonato de difenilo ( $K_3$ ) y a una relación de reflujo de 0,5.

Los vapores (62) que salen de la parte superior de la columna de corriente lateral ( $K_4$ ) se condensan en una condensación de dos etapas en los condensadores ( $K_4C1-2$ ), en donde el calor de condensación se usa para generar vapor o para calentar otras secciones del proceso de la preparación de carbonato de difenilo.

En este caso, se obtiene un destilado (51) con 99,96 % en peso de carbonato de difenilo y sólo 300 ppm de salol. El líquido que corre en la parte inferior de la columna de corriente lateral (61) se lleva a la columna de destilación fina de carbonato de difenilo ( $K_3$ ) por encima de la parte de separación inferior ( $K_3AT_2$ ).

La mezcla de vahos que queda después de la condensación de la segunda columna de reacción ( $K_2C1-3$ ) primero se condensa dado el caso ( $K_2C4$ ) y luego se lleva a otra elaboración para la separación de compuestos secundarios de punto de ebullición medio, en especial anisol.

La elaboración se produce en dos columnas de destilación. En una columna de preconcentración de anisol ( $K_7$ ), se extrae una fracción de bajo punto de ebullición como producto superior. Contiene 97,3 % en peso de carbonato de dialquilo, y 2,7 % en peso de alcohol de reacción y tiene una cantidad total de 36,6 kg/h. Como producto de la parte inferior se extraen 23 kg/h de una mezcla que contiene 99,0/0,1/0m65 % en peso de fenol/carbonato de dimetilo/anisol.

La columna de preconcentración de anisol ( $K_7$ ) presenta una parte de refuerzo ( $K_7VT$ ) con 8 niveles teóricos y una parte de separación ( $K_7AT$ ) con 14 niveles teóricos. La condensación ( $K_7C1$ ) de los vahos extraídos de la parte superior de la columna (44) se produce en una etapa a una temperatura de condensación de 88 a 80 °C. La columna se opera a una presión superior de 1 bar y una relación de reflujo de 0,8. El suministro de energía en la parte inferior de la columna se produce a través de evaporadores de circulación natural ( $K_7E1$ ).

El producto de la parte inferior (43) de la columna de preconcentración de anisol ( $K_7$ ) se suministra a la columna de anisol ( $K_8$ ). Como destilado de la separación de anisol (5) se extraen 0,2 kg/h de una mezcla 46,4/41,3/9,8/2,5 % en peso de fenol/anisol/carbonato de dimetilo/otros compuestos secundarios de punto de ebullición medio. La extracción de la corriente lateral (68) se produce en forma de vapor. La corriente de vapor extraída contiene fenol con una pureza del 99,7 % en peso. Se condensa y se lleva otra vez a la primera columna de reacción ( $K_1$ ), después de mezclar con otras corrientes con contenido de fenol y dado el caso el catalizador. El calor de condensación producido en la condensación ( $K_8SC1$ ) se usa para la generación de vapor de calentamiento con una presión de vapor de calentamiento de 7 bar absolutos.

En la parte inferior de la separación de anisol, se extraen 0,1 kg/h (41) y se evacuan hacia afuera por completo del procedimiento.

5 La columna de anisol ( $K_8$ ) presenta una parte de refuerzo ( $K_8VT$ ) con 14 niveles teóricos y una parte de separación ( $K_8AT$ ) con 14 niveles teóricos, en donde la parte de separación está compuesta por una parte superior ( $K_8AT_1$ ) con 10 y una parte de separación inferior ( $K_8AT_2$ ) con 4 niveles teóricos. La extracción de la corriente lateral se produce por encima de la parte de separación inferior ( $K_8AT_2$ ). La condensación ( $K_8C1$ ) de los vahos extraídos de la parte superior de la columna (47) se produce en una etapa. La columna se opera en condiciones de reflujo a una relación de reflujo de 84. El suministro de energía en la parte inferior de la columna se produce a través de un evaporador molecular por gravedad ( $K_8E1$ ). La presión superior de la columna es de 1 bar absoluto.

El ejemplo muestra de una manera sorprendente cómo se puede reducir claramente el consumo de energía en la preparación de carbonato de difenilo por integración eficaz del calor.

10 De esta manera, se reduce en la primera columna de reacción con el uso de un condensador intermedio el consumo de calor, incluyendo el calentamiento y la evaporación de los eductos, evaporación en la parte inferior de la columna y calentamiento de la zona de reacción de 183,3 a 131,3 KW, es decir, en un 28,4 %. Al mismo tiempo, se reduce el consumo de refrigerante de 183,2 a 126,2 kW, es decir, en un 31,1 %.

15 Mediante la integración de calor de la segunda columna de reacción con la separación de la mezcla de metanol/carbonato de dimetilo, se reduce el requerimiento de elemento de calefacción para la separación de metanol y carbonato de dimetilo de 76 kW a 13 kW, es decir, en un 83 %. Al mismo tiempo, se reduce el requerimiento de refrigerante de la segunda columna de reacción de 64 a 1 KW, es decir en un 98,4 %.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de al menos un carbonato de diarilo a partir de al menos un carbonato de dialquilo y al menos un compuesto aromático de hidroxilo, en el que

5 (a) el o los carbonato(s) de dialquilo se hacen reaccionar en presencia al menos un catalizador de transesterificación con el o los compuesto(s) aromático(s) de hidroxilo en una primera columna de reacción que contiene al menos una parte de refuerzo en la parte superior de la columna y al menos una zona de reacción por debajo de la parte de refuerzo, que al menos presenta dos secciones,

10 (b) el producto de la parte inferior de la primera columna de reacción se lleva al menos a otra columna de reacción que contiene al menos una parte de refuerzo en la parte superior de la columna y al menos una zona de reacción por debajo de la parte de refuerzo y allí se sigue haciendo reaccionar,

(c) el carbonato de dialquilo de las columnas de reacción de las etapas (a) y/o (b) que no reaccionó o se formó durante la reacción total o parcialmente en al menos otra etapa de procedimiento que contiene al menos una columna de destilación se separa del alcohol alquílico formado durante la reacción,

15 (d) el vapor que contiene compuesto(s) aromático(s) de hidroxilo extraído(s) de la parte superior de al menos una columna de reacción de (b) dado el caso después de la condensación en al menos un condensador se lleva total o parcialmente a al menos otra etapa de procedimiento que contiene al menos una columna de destilación, separándose compuestos cuyo punto de ebullición está entre el del carbonato de dialquilo y el del alquilarilcarbonato formado durante la preparación del carbonato de diarilo, y

20 (e) el producto de la parte inferior que contiene carbonato de diarilo obtenido en la o las otras columna(s) de reacción de la etapa (b) se lleva a al menos otra etapa de procedimiento para la purificación en al menos una columna de destilación que contiene al menos una parte de refuerzo en la parte superior de la columna y al menos una parte de separación en la parte inferior de la columna,

25 en el que al menos una de la(s) columna(s) de reacción seleccionada(s) de la primera o de la o las otras columna(s) de reacción se equipa con uno o varios condensadores y el calor de condensación obtenido por condensación en estos condensadores se lleva directa o indirectamente de nuevo al procedimiento, en donde dado el caso al menos una parte de refuerzo de la primera columna de reacción está equipada con al menos un condensador intermedio y el calor de condensación obtenido por condensación en este condensador intermedio se lleva directa o indirectamente de nuevo al procedimiento,

30 y en el que la presión de funcionamiento en la o las columna(s) de destilación y separación de la etapa de procedimiento para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico se regula de modo tal que la temperatura de evaporación en la parte inferior de la(s) columna(s) de destilación y separación de la etapa de procedimiento para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico esté por debajo de la temperatura de condensación en el o los condensador(es) de las demás columna(s) de reacción y/o el o los condensador(es) intermedio(s) de la primera columna de reacción dado el caso existentes, y el calor de condensación obtenido por condensación en estos condensadores se usa directa o indirectamente, total o parcialmente para la separación del carbonato de dialquilo del alcohol alquílico formado durante la reacción.

40 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque al menos una parte de refuerzo de la primera columna de reacción está equipada con al menos un condensador intermedio y el calor de condensación obtenido por condensación en este condensador intermedio se lleva directa o indirectamente de nuevo al procedimiento.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque las otra(s) columna(s) de reacción está(n) equipadas con uno o varios condensadores en la parte superior de la(s) otra(s) columna(s) de reacción y el calor de condensación obtenido por condensación en estos condensadores se lleva directa o indirectamente de nuevo al procedimiento.

45 4. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el calor de condensación obtenido por condensación en el o los condensador(es) de la(s) otra(s) columna(s) de reacción y/o el o los condensador(es) intermedio(s) de la primera columna de reacción dado el caso existentes, se usa directa o indirectamente en parte para la separación del carbonato de dialquilo del alcohol alquílico formado durante la reacción y en parte para la evaporación del carbonato de dialquilo introducido en la primera columna de reacción.

50 5. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el calor de condensación obtenido por condensación en el o los condensador(es) de la(s) otra(s) columnas de reacción se usa directa o indirectamente, total o parcialmente para la separación del carbonato de dialquilo del alcohol alquílico formado durante la reacción y el calor de condensación obtenido por condensación en el o los condensador(es) intermedio(s) de la primera columna de reacción directa o indirectamente, total o parcialmente se usa para la evaporación del carbonato de dialquilo introducido en la primera columna de reacción.

55

6. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el producto de la parte inferior obtenido en la o las demás columna(s) de reacción de la etapa (b) que contiene carbonato de diarilo contiene catalizador de transesterificación de la preparación de carbonato de diarilo.
- 5 7. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el producto de la parte inferior obtenido en la o las demás columna(s) de reacción de la etapa (b) que contiene carbonato de diarilo se lleva al menos a otra etapa de procedimiento para la purificación, que presenta al menos una columna de destilación, en donde de esta columna de destilación se extrae una corriente lateral que contiene carbonato de diarilo.
- 10 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque el producto de la parte inferior obtenido en la o las demás columna(s) de reacción de la etapa (b) que contiene carbonato de diarilo contiene compuestos con un punto de ebullición entre el del carbonato de diarilo y el del carbonato de alquilarilo formado durante la preparación del carbonato de diarilo como subproducto como impureza, que se extraen en otra corriente lateral de la columna de destilación y dado el caso se llevan a la o una de las otras columna(s) de reacción de la etapa (b).
- 15 9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado porque en el caso de la columna de destilación se trata de una columna de paredes de separación.
- 10 10. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el carbonato de dialquilo separado en (c) se lleva dado el caso después de una ulterior purificación de nuevo a la primera columna de reacción.
- 20 11. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el o los compuesto(s) aromático(s) de hidroxí obtenidos en la o las etapa(s) de procedimiento para la separación de compuestos cuyo punto de ebullición está entre el del carbonato de dialquilo y el del carbonato de alquilarilo formado durante la preparación del carbonato de diarilo, a partir del vapor que contiene compuesto(s) aromático(s) de hidroxí extraídos en la parte superior de al menos una columna de reacción de (b) dado el caso después de la condensación en al menos un condensador, total o parcialmente se llevan de nuevo a la primera columna de reacción.
- 25 12. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el vapor que contiene compuesto(s) aromático(s) de hidroxí extraídos en la parte superior de al menos una columna de reacción de (b) dado el caso después de la condensación en al menos un condensador se lleva al menos a otra etapa de procedimiento que contiene al menos dos columnas de destilación, llevándose el producto de la parte inferior de la primera columna de destilación a una segunda columna de destilación.
- 30 13. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12, caracterizado porque los compuesto(s) aromático(s) de hidroxí obtenido(s) en la o las etapa(s) de procedimiento para la separación de compuestos cuyo punto de ebullición está entre el del carbonato de dialquilo y el del carbonato de alquilarilo formado durante la preparación del carbonato de diarilo se extraen de una primera y única columna de destilación como producto de la parte inferior o de una segunda u otra columnas de destilación como corriente lateral.
- 35 14. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque el producto extraído en la parte superior de la primera columna de destilación contiene carbonato de dialquilo y se lleva total o parcialmente a la otra etapa de procedimiento (c) que contiene al menos una columna de destilación para la separación del alcohol alquílico.
- 40 15. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque al menos una de las columnas de reacción usadas en el procedimiento y/o al menos una de las columnas de destilación usadas en el procedimiento presentan uno o varios condensadores de la parte superior, que están integrados en la columna, estando la relación d/D de diámetro del conducto de vapor de la columna al o a los condensador(es) de la parte superior (d) con respecto al diámetro de la columna de la columna (D) en el intervalo de 0,2 a 1.
- 45 16. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque los conductos y los agregados que llevan las mezclas, que presentan un punto de solidificación de más de 30 °C, con preferencia, de más de 40 °C, se calientan hasta temperaturas por encima de este punto de solidificación.
- 50 17. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque
  - a. del producto de la parte inferior de al menos una columna de destilación de la etapa de procedimiento (e) se obtiene una corriente que contiene catalizador, que se lleva total o parcialmente dado el caso después de una ulterior purificación de nuevo al procedimiento, con preferencia, en la etapa de procedimiento (a),
  - b. de al menos una columna de destilación de la etapa de procedimiento (e) se obtiene un(os) compuesto(s) aromático(s) de hidroxí y una corriente que contiene carbonato de alquilarilo, que se lleva total o parcialmente de nuevo al procedimiento, con preferencia, a las etapas de procedimiento (a) o (b), y

c. de al menos una columna de destilación de la etapa de procedimiento (e) se evacuan hacia afuera juntos o separados entre sí compuestos con un punto de ebullición por encima del punto de ebullición del carbonato de diarilo y compuestos cuyo punto de ebullición está entre el del carbonato de dialquilo y el del carbonato de alquilarilo formado durante la preparación del carbonato de diarilo, total o parcialmente del procedimiento.



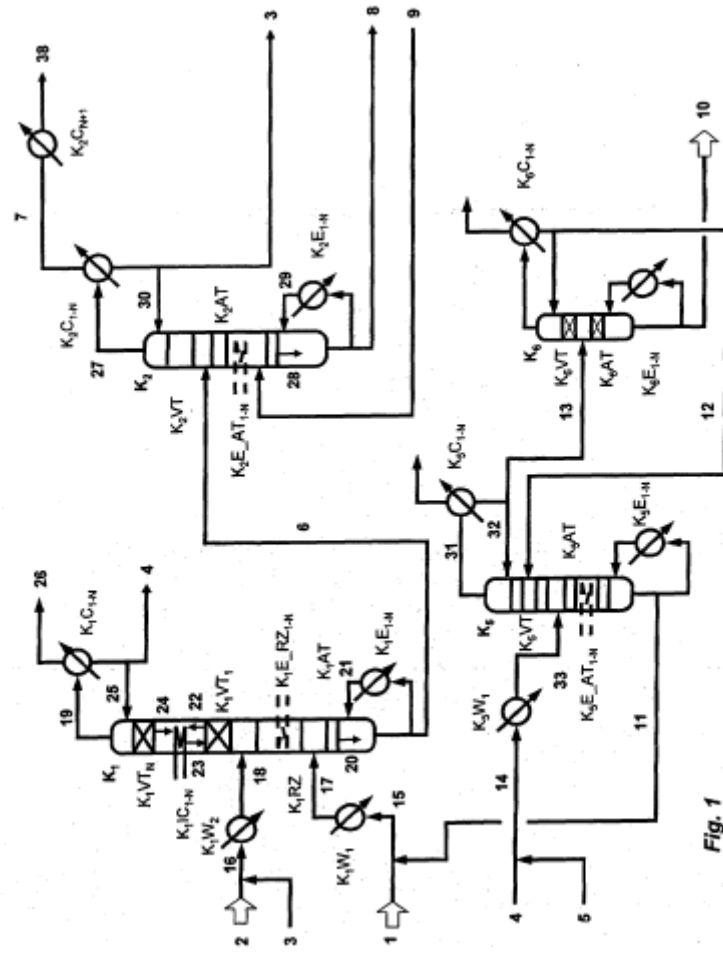


Fig. 1

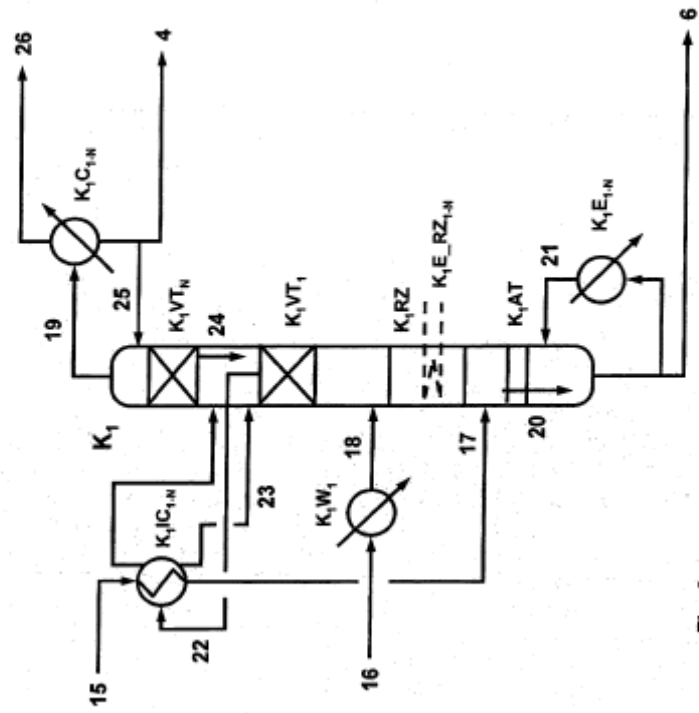


Fig. 2

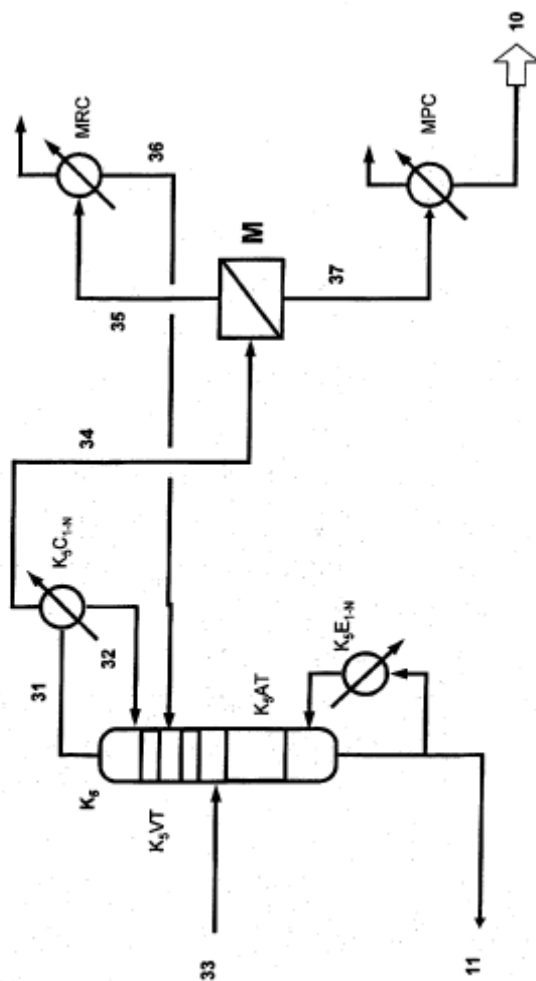


Fig. 3

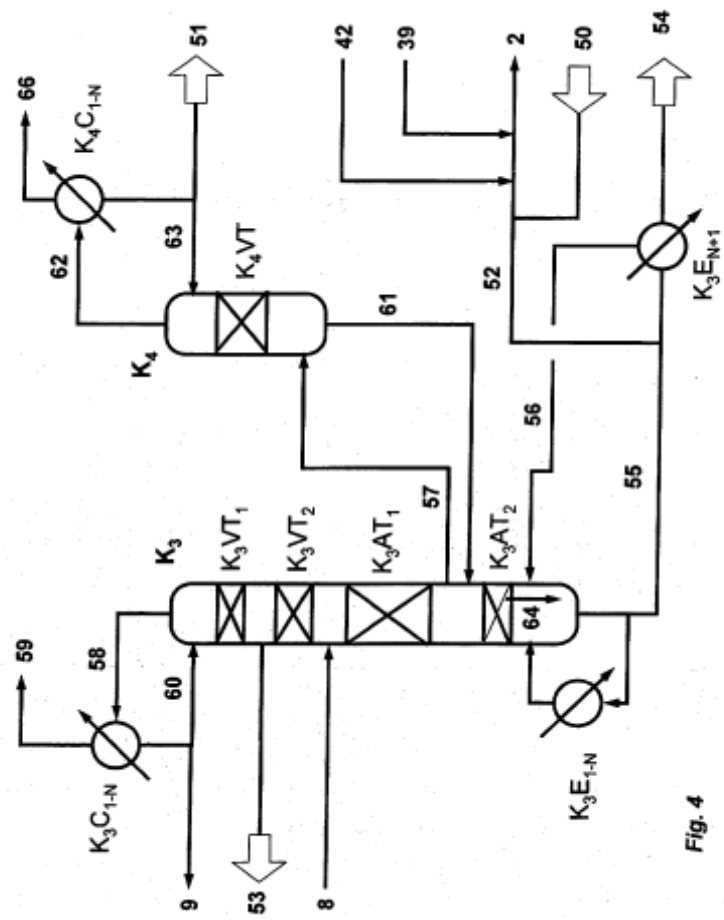


Fig. 4

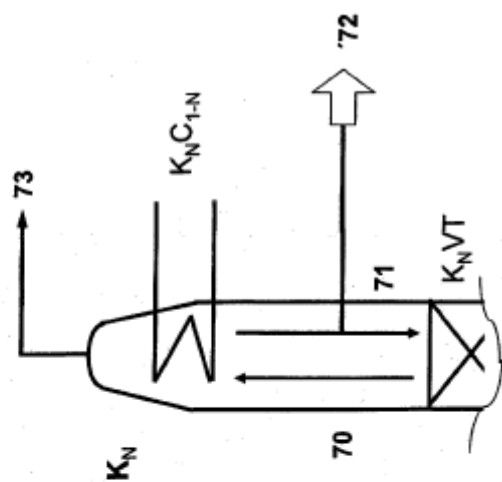


Fig. 5 b

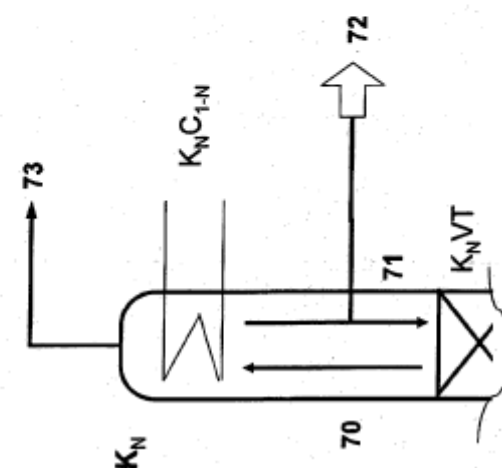


Fig. 5 a

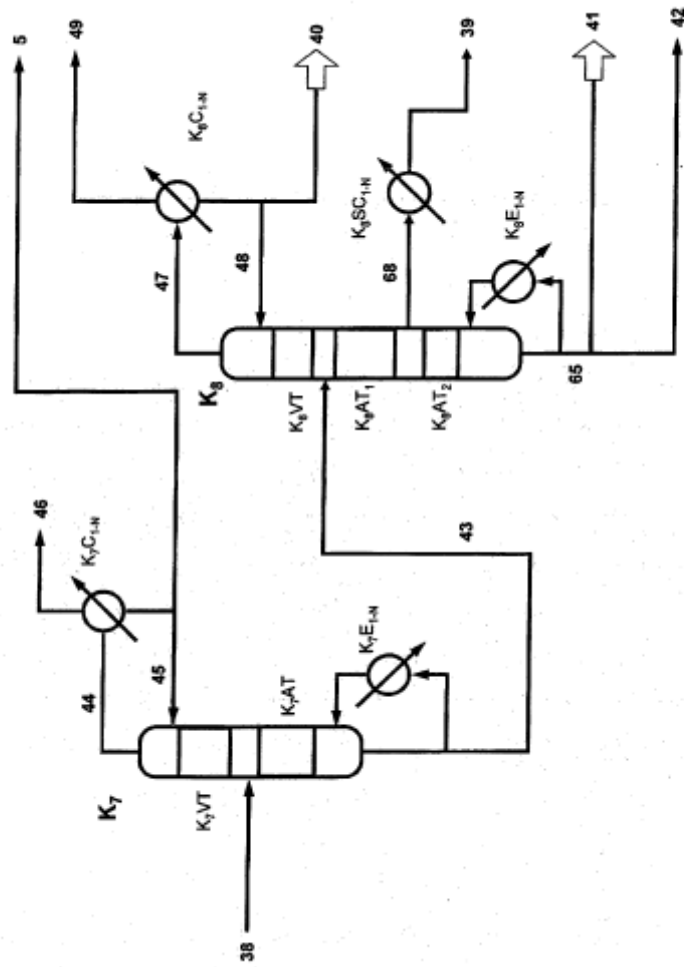


Fig. 6

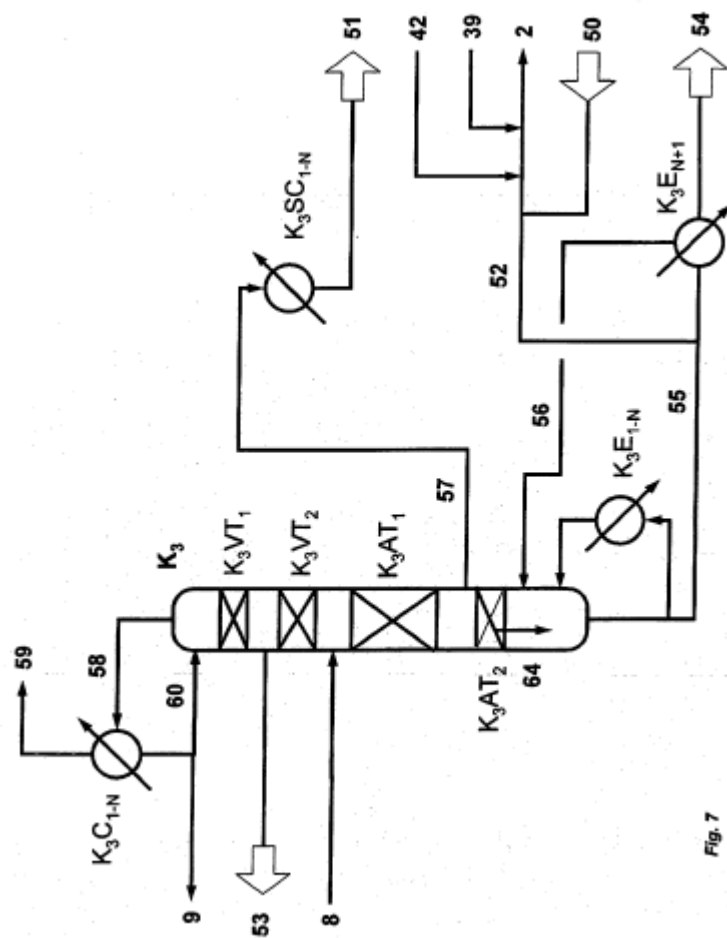


Fig. 7

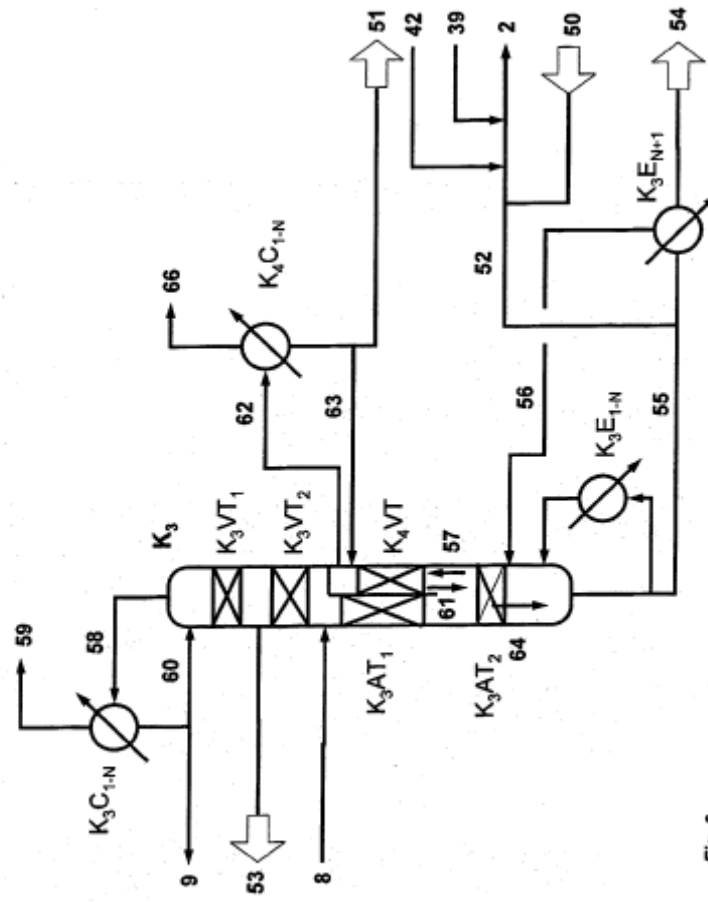


Fig. 8



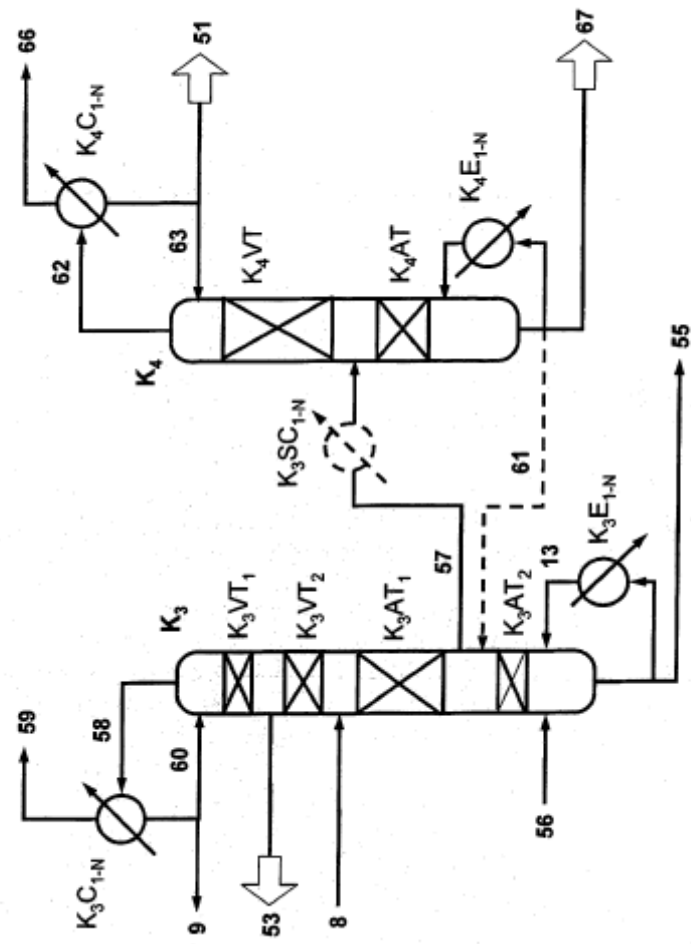


Fig. 9

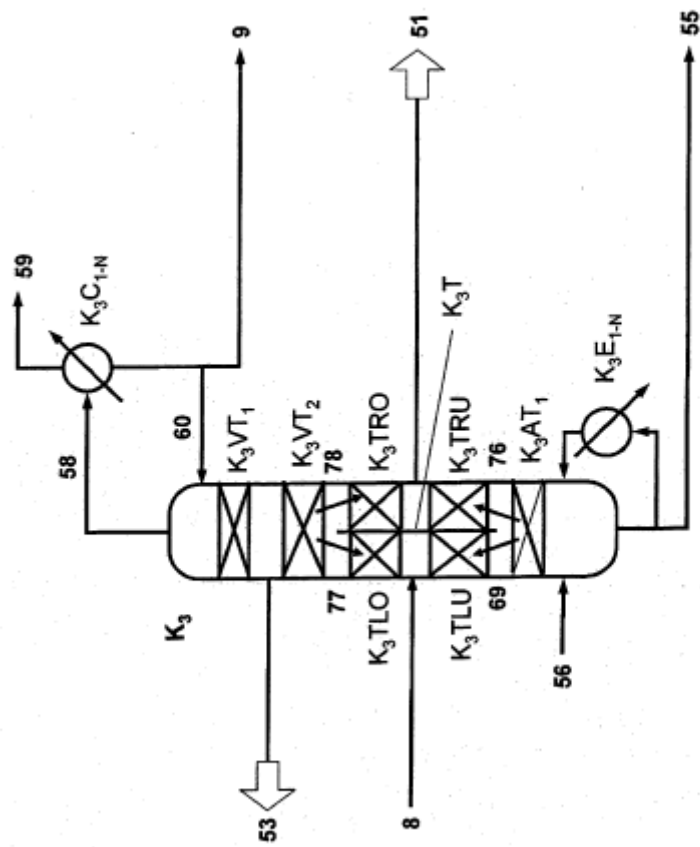
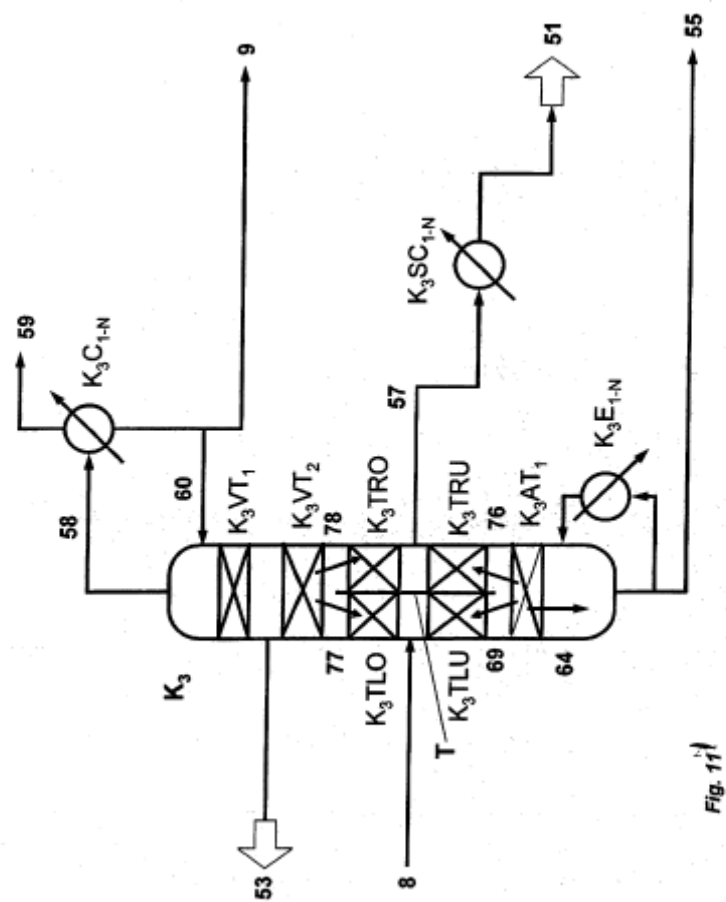


Fig. 10



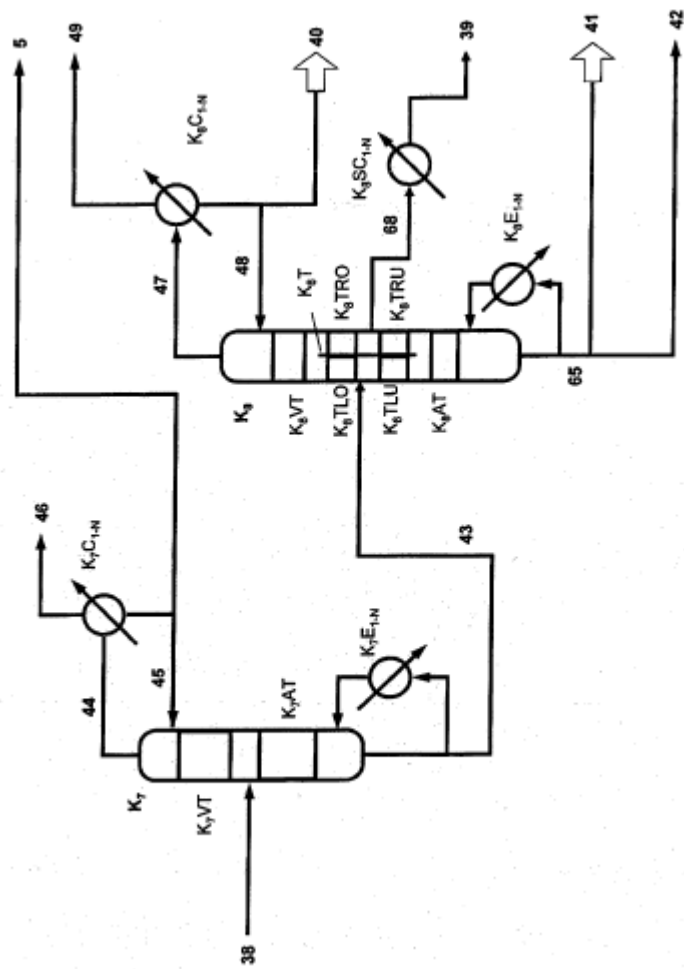


Fig. 12

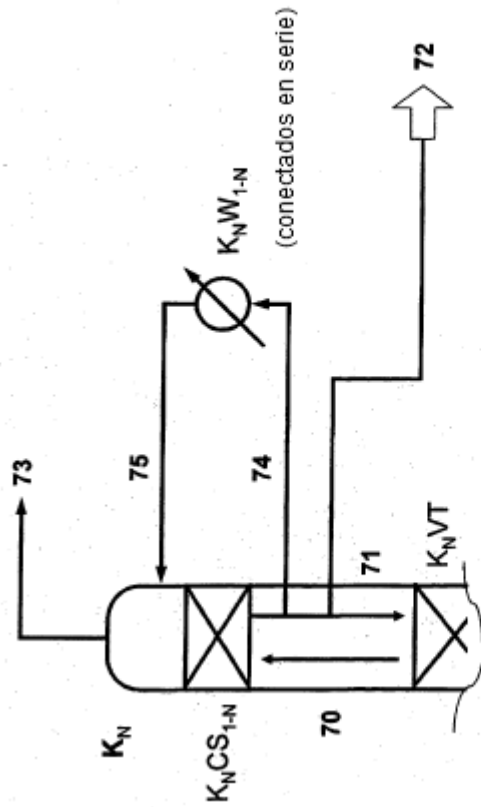
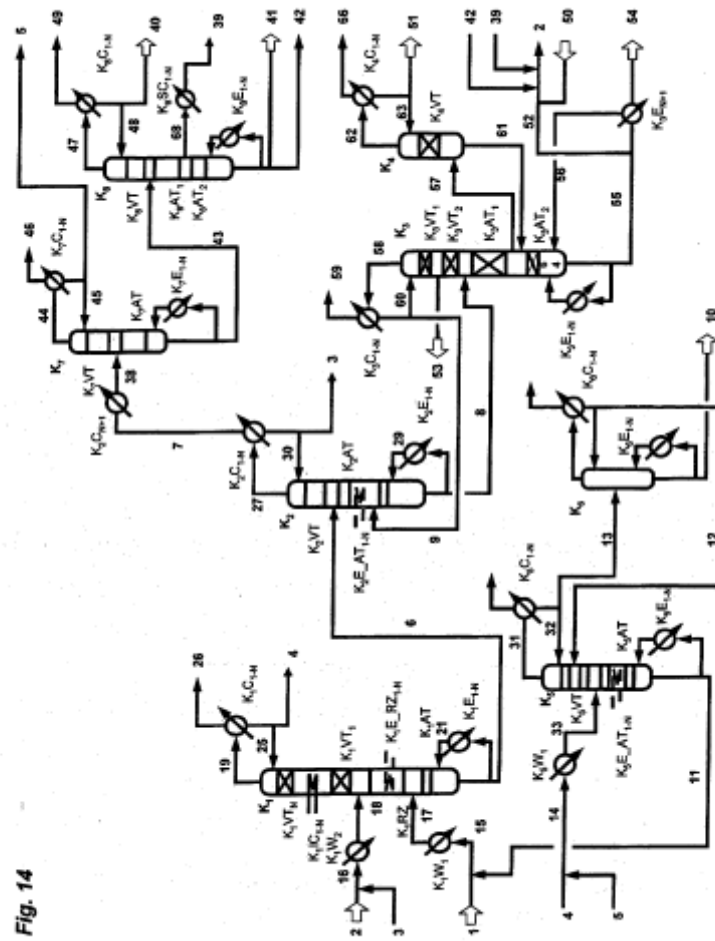


Fig. 13



**Fig. 14**