República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0616631-8 A2**

(22) Data de Depósito: 30/08/2006
(43) Data da Publicação: 19/02/2013
(RPI 2198)

(51) Int.Cl.:
C07C 69/96
B01J 21/06
B01J 23/20

(54) Título: PROCESSO DA PRODUÇÃO DE CARBONATO DE DIARILA, MÉTODO PARA REATIVAR A COMPOSIÇÃO SÓLIDA DE CATALISADOR, E, COMPOSIÇÃO SÓLIDA DE CATALISADOR

(30) Prioridade Unionista: 21/10/2005 US 11/256394

(73) Titular(es): CATALYTIC DISTILLATION TECHNOLOGIES

(72) Inventor(es): J. Yong Ryu

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT US2006033943 de 30/08/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/050190de 03/05/2007

(57) Resumo: PROCESSO DA PRODUÇÃO DE CARBONATO DE DIARILA, MÉTODO PARA REATIVAR A COMPOSIÇÃO SÓLIDA DE CATALISADOR, E, COMPOSIÇÃO SÓLIDA DE CATALISADOR. Um processo para a produção de vários carbonatos orgânicos realizando-se as reações de transesterificação e desproporcionalização em modo de fase de vapor/líquido duplo preferivelmente na presença de composição sólida de catalisador selecionada do grupo que consiste de óxidos, hidróxidos, oxiidróxidos ou alcóxidos de dois a quatro elementos do grupo IV,V,VI da Tabela Periódica suportados em material poroso que tem grupos hidroxila de superfície e o método para reativar o catalisador desativado pela deposição do polímero contactando-se o catalisador desativado com uma solução de composto contendo hidróxi em um solvente,tal como benzeno ou THF.

"PROCESSO DA PRODUÇÃO DE CARBONATO DE DIARILA, MÉTODO PARA REATIVAR A COMPOSIÇÃO SÓLIDA DE CATALISADOR, E, COMPOSIÇÃO SÓLIDA DE CATALISADOR"

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Campo da Invenção

A presente invenção diz respeito ao processo de produzir vários carbonatos orgânicos realizando-se reações químicas, que são limitadas pelo equilíbrio e separação de vários compostos químicos envolvidos. Atingir a conversão mais alta do que a condição de equilíbrio é altamente desejável para a recompensa econômica melhor. Esta invenção divulga um método de mudar a posição de equilíbrio de uma reação química para atingir conversão mais alta.

Informação Relacionada

Carbonatos de diarila, por exemplo, carbonato de difenila (DPC), são um material bruto importante para a produção de policarbonatos. O estabelecido corrente da técnica produz DPC a partir do carbonato de dimetila (DMC) e fenol e duas etapas utilizando-se reatores múltiplos e um catalisador homogêneo, tal como alcóxido de titânio. As três seguintes reações estão envolvidas na produção de DPC.

$$\underset{\text{DMC}}{(CH_3O)_2CO} + C_6H_5OH \Longleftrightarrow \underset{\text{MPC}}{CH_3O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OC_6H_5} + CH_3OH \quad (1)$$

$$CH_3O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OC_6H_5 + C_6H_5OH \Longleftrightarrow \underset{\text{DPC}}{(C_6H_5O)_2CO} + CH_3OH \quad (2)$$

$$2\,CH_3O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OC_6H_5 \Longleftrightarrow (C_6H_5O)_2CO + (CH_3O)_2CO \quad (3)$$

O equilíbrio para cada uma das reações acima está longe do lado esquerdo, visto que é um objetivo da presente invenção que os

equilíbrios sejam movidos para a direita.

J. L. R. Williams *et al.* (J. Org. Chem., 24 (1) pp. 64-68, 1959) descobriu que a desproporcionalização de carbonatos não simétricos, tais como carbonato de metil fenila (MPC) e carbonatos simétricos, tais como carbonato de dibenzila podem ser realizada na presença de um catalisador homogêneo adequado, particularmente alcóxido metálico. Entretanto, as reações acompanham diversas reações colaterais indesejáveis, tais como a decomposição de compostos de carbonato a dióxido de carbono, polimerização, formação de olefinas e éteres. Os autores concluem que o curso das reações depende da estrutura dos carbonatos e no catalisador e os catalisadores mais alcalinos e promovem mais reações secundárias para a desproporcionalização do carbonatos de alquil fenila do que os catalisadores brandamente ácidos, tais como butóxido de titânio. O éter alquil fenílico é o maior sub-produto indesejado.

O US 4.045.464 (1977) divulga um processo para a preparação de carbonatos de diarila a partir de carbonatos de fenil alquila por intermédio da reação (3) na presença de catalisadores de ácido de Lewis homogêneos da fórmula AlX_3, TiX_3, UX_4, TiX_4, VOX_3, VX_5 e SnX_4, quando X é um grupo halogênio, acetóxi, alcóxi ou arilóxi. O DPC foi produzido realizando-se a desproporcionalização de fenil etila (EPC) ou MPC a 180°C com 95% de seletividade na presença de catalisadores de titânio homogêneos.

O US 4.554.110 (1985) divulga um processo melhorado para a preparação de carbonatos aromáticos a partir de um carbonato de dialquila e fenol na presença de catalisador que compreende compostos de estanho poliméricos. Os carbonatos de diarila são preparados realizando-se a desproporcionalização de carbonato de alquil arila:

O US 5.210.268 (1993) divulga um processo para a produção de carbonatos de diarila realizando-se várias reações de transesterificação em duas zonas de reação. uma mistura de carbonato aromática é preparada por

uma reação de transesterificação entre um carbonato de dialquila, um carbonato de alquil arila e uma mistura destes e um composto hidróxi aromático na primeira etapa. Um carbonato de diarila é produzido realizando-se primariamente a desproporcionalização do carbonato de alquil arila na segunda etapa. A patente divulga o método de superar o equilíbrio desfavorável. A transesterificação é realizada no modo de destilação reativa alimentando-se os reagentes às colunas de destilação de estágios múltiplos contínuos na presença de um catalisador homogêneo ou um catalisador sólido, enquanto retira-se continuamente a mistura de carbonato aromático produzida como um produto de ponto de ebulição alto a partir de uma porção inferior da coluna de destilação e retira-se continuamente os co-produtos leves, tais como álcool alifático ou carbonato de dialquila como corrente de vapor a partir da porção superior das colunas de destilação. A desproporcionalização de carbonato de alquil arila ao carbonato de diarila e carbonato de dialquila também é realizado de uma maneira similar. O carbonato de diarila é continuamente produzido realizando-se a transesterificação e desproporcionalização em seqüência, utilizando colunas de destilação múltiplas de estágio múltiplo.

As patentes U.S. 5.872.275 (1999) e 6.262.210 (2001) divulgam o processo de produção de carbonato de diarila a partir do carbonato de dialquila e um composto hidróxi aromático na presença de catalisador homogêneo líquido e métodos que removem sub-produtos de ponto de ebulição alto pesados que regeneram o catalisador para reciclagem.

US 6.093.842 (2000) divulga o processo para a produção de carbonato de diarila a partir de um carbonato de dialquila, um composto hidróxi aromático e uma solução mista contendo carbonato de alquil arila pela introdução de três correntes de reagente em uma coluna de destilação extrativa/reativa na presença de um catalisador. Os exemplos dos catalisadores são compostos de chumbo, compostos de cobre, compostos de

metal alcalino, compostos de níquel, compostos de zircônio, compostos de titânio, compostos de vanádio, etc. Os sub-produtos são CO_2, anisol, benzoatos e materiais pesados.

US 5.426.207 (1995) divulga o processo que produz um carbonato de diarila tal como DPC conduzindo a transesterificação de DMC com um composto hidróxi aromático e desproporcionalização de carbonato de alquil arila na presença de um catalisador homogêneo nas três zonas de reação sucessivas. As condições são selecionadas para maximizar a formação de carbonato de alquil arila na primeira e na Segunda zonas de reação, enquanto a desproporcionalização é favorecida na terceira zona de reação.

O US 6.767.517 (2004) divulga um processo para a produção contínua de carbonatos de diarila. O processo usa três reatores de coluna de destilação reativa e duas colunas de retificação para a preparação de produto de reação intermediário e produto final.

Para aliviar fraquezas associadas com o uso de catalisadores homogêneos para a produção de carbonatos de diarila, as patentes U. S. 5.354.923 (1994) e 5.565.605 (1996) e WO 03/066569 (2003) divulgam catalisadores heterogêneos.

O WO 03/066569 divulga um processo que produz continuamente um carbonato aromático, tal como DPC na presença de um catalisador heterogêneo preparado suportando óxido de titânio em sílica (3 mm de diâmetro) em duas etapas.

O JP 79.125.617 (1979) e o Pedido JP NO HEI 07[1995]-6682 divulgam catalisadores heterogêneos para a preparação de carbonato de difenila pela transesterificação de DMC com fenol para o MPC e desproporcionalização de MPC a DPC na presença de MoO_3 ou $V2O_5$ suportado em um suporte orgânico, tal como sílica, zircônia ou titânia. A transesterificação e a desproporcionalização são realizadas em um reator-torre de destilação que consiste de um reator e torre de destilação com a remoção

dos co-produtos por destilação.

A publicação por Z.-H. Fu *et al.* (J Mol. Catal. A: Chemical 118, (1997) pp. 293-299) relata a síntese de carbonato de difenila a partir de DMC e fenol na presença de vários catalisadores óxidos metálicos heterogêneos. A melhor seletividade é relatada para o catalisador de MoO_3 (carregamento ótimo de 20% em peso) suportado em sílica.

Devido a muitas falhas dos processos de DPC correntes, um processo melhorado é altamente desejado para salvar materiais, custo de construção mais barato, consumo de energia menor e custo de operação da usina. Embora a técnica anterior não trate da vida do catalisador, todos os catalisadores heterogêneos eventualmente desativam-se e tornam-se sem uso. Os catalisadores heterogêneos são práticos apenas em uso comercial, se seu ciclo e tempos de serviço são longos o bastante ou os catalisadores podem ser revitalizados *insitu* sem custo financeiro sério. Desta maneira, os resultados da desativação do catalisador e o método de regeneração permanecerem como obstáculos substanciais para a aplicação comercial da técnica anterior.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Esta invenção diz respeito a um processo para a produção de vários carbonatos orgânicos realizando-se as reações de transesterificação e desproporcionalização na presença de catalisador sólido em reator de fase dupla. O presente processo é benéfico para a realização de reações químicas limitadas pelo equilíbrio envolvendo os carbonatos orgânicos, onde tanto a fase gasosa quanto a fase líquida devem coexistir para mudar a posição de equilíbrio para o lado direito de uma reação de equilíbrio, desse modo resultando em alta conversão. As reações químicas são realizadas na presença de um ou múltiplos catalisadores heterogêneos.

Os sólidos catalisadores preferidos divulgados nesta invenção são catalisadores óxidos mistos compostos de dois a quatro elementos diferentes do Grupo IV, V e VI da Tabela Periódica, preferivelmente Ti, Zr,

Hf, Nb, Ta, Mo, V, Bi e Si suportados em materiais porosos, tais como sílica, que tem grupos hidroxila de superfície. Catalisadores de alcóxido metálico suportado ou alcóxido metálico misto do Grupo IV e alcóxidos metálicos V, tais como alcóxidos de titânio, alcóxidos de zircônio, alcóxidos de vanádio, alcóxidos de nióbio, $VO(OR)_3$ ou oligômeros de oxoalcóxido e outros constituem um grupo de catalisador preferido. O catalisador de transesterificação e o catalisador de desproporcionalização utilizados no presente processo podem ser os mesmos ou diferentes.

No geral, os catalisadores heterogêneos são mais desejáveis em comparação com os catalisadores homogêneos, por causa das dificuldades envolvidas na reciclagem de catalisadores homogêneos. Entretanto, todos os catalisadores heterogêneos eventualmente desativam-se. os catalisadores desativados devem ser substituídos por catalisadores frescos ou regenerados *insitu* sem muita dificuldade.

Para os propósitos da presente invenção, o termo "modo de fase dupla" significa qualquer processo tendo tanto uma fase de líquido e de vapor presente na zona de reação com respeito ao meios de atingir as fases de líquido e vapor incluindo "destilação reativa", "destilação catalítica", que entra em ebulição e reação concorrente e destilação fracional em uma coluna. O termo "suporte tratado" ou "sílica tratada" é entendida significar um suporte tendo uma população otimizada de grupos hidroxila de superfície para uma dada área de superfície para a preparação dos catalisadores descritos nos mesmos.

Em uma forma de realização preferida o processo para a produção de carbonato de diarila compreende;

(a) uma pluralidade de zonas de reação que compreende uma zona de reação primária e uma secundária;

(b) fornecer à dita zona de reação primária, um carbonato de dialquila e um composto hidróxi aromático;

(c) manter uma zona de reação primária sob condições de fase

dupla e de reação que contribui para a formação de carbonato de alquil arila;

(d) transesterificação do carbonato de dialquila com o composto hidróxi aromático na presença de um catalisador sólido selecionado do grupo que consiste dois a quatro elementos do Grupo IV, V e VI da Tabela Periódica suportados em material poroso que tem grupos hidroxila de superfície;

(e) recuperar um corrente de produto de fase dupla da zona de reação primária;

(f) separar a corrente de produto de fase dupla a partir de (e) para a recuperação de álcool alquílico vaporoso e carbonato de alquil arila líquido;

(g) manter uma zona de reação secundária sob condições de fase dupla e de reação condutora para a desproporcionalização de carbonato de alquil arila a carbonato de dialquila;

(h) desproporcionalização de carbonato de alquil arila na presença de um catalisador sólido selecionado do grupo que consiste dois a quatro elementos do Grupo IV, V e VI da Tabela Periódica suportados em material poroso que tem grupos hidroxila de superfície;

(i) recuperar um corrente de produto de fase dupla da zona de reação secundária e

(j) separar a corrente de produto de fase dupla de (i) para a recuperação de um componente vaporoso que compreende carbonato de aril alquila e produto líquido que compreende carbonato de diarila.

Mais preferivelmente, as etapas adicionais são realizadas:

(k) separar o carbonato de diarila por destilação e

(l) reciclar o carbonato de aril alquila à zona de reação secundária.

É importante que um suporte tenha grupos hidroxila de superfície. A sílica é um suporte preferido. Preferivelmente, o suporte é um

suporte tratado.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A figura é uma representação esquemática de uma forma de realização do processo da presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Os aperfeiçoamentos do processo foram feitos introduzindo-se os reatores de fase dupla para a realização da transesterificação e desproporcionalização para estabelecer as seguintes condições de processo para a produção de DPC:

(1) alimentar essencialmente uma corrente isenta de etanol ao reator de transesterificação;

(2) minimizar o DEC na corrente de alimentação ao reator de desproporcionalização;

(3) realizar a transesterificação na presença de fenol, tal que o a razão molar de fenol para EPC seja maior do que 0,2, preferivelmente maior do que cerca de 0,3, mais preferivelmente maior do que cerca de 0,35;

(4) realizar a desproporcionalização na presença de fenol na razão molar de fenol para DPC na faixa de 0,05 a 10, preferivelmente de 0,1 a 6 e razão molar de fenol para EPC de 0,01 a 6;

(5) introduzir, opcionalmente uma quantidade traço de água na zona de reação catalítica de desproporcionalização em uma quantidade de até 0,3% em peso, preferivelmente até 0,1% em peso,

(6) Capitalizar na ausência de um azeótropo de DEC/etanol para separar DEC do etanol;

(7) essencialmente, eliminar os pontos frios nas zonas de reação catalíticas;

(8) eliminar a reciclagem de catalisador, separação de catalisador e adição contínua de fabricação de catalisador;

(9) mistura eficaz de reagentes e produtos e

(10) preferivelmente, manter uma presença, tanto de vapor quanto de fases líquidas nas zonas de reação para remover um produto de reação de ebulição baixa em uma fase gasosa para a obtenção de conversão alta, não limitado pelo equilíbrio constante.

Os reatores de leito fixo são operados no modo de fase dupla, significando que a coexistência tanto de vapor quanto de líquido nas zonas de reação que criam uma condição de ebulição na zona de reação catalítica de um reator de fase dupla é desejável. Entretanto, a operação do reator de fase dupla sob condições de ebulição não é necessária visto que tanto as fases líquidas quanto gasosas coexistem na zona de reação.

A direção do fluxo em um reator de fase dupla pode ser fluxo descendente ou fluxo ascendente. O fluxo descendente é preferido. Também, os reatores de leito fixo de fase dupla têm arcos de reciclagem. Um reator de ponto de ebulição de fluxo descendente é operado preferivelmente para ter uma queda de pressão negativa, que significa uma pressão mais baixa na parte inferior do reator do que na parte superior do leito do catalisador. A queda de pressão negativa é criada pela vazão de massa alta de mistura de vapor líquido através de um leito de catalisador heterogêneo fixo em uma zona de reação catalítica. A queda de pressão negativa é desejável, mas não necessária. Uma queda de pressão de aproximadamente 0,2 psi por ft (4,5 kPa/m) ou mais é preferível.

A operação de um reator de fase dupla sob a condição de ponto de ebulição tem diversas vantagens sobre a operação de um reator de leito fixo tradicional, isto é:

- transporte e massa dos reagentes a partir da fase de carga nas partículas de catalisador e transporte dos produtos de reação a partir dos poros internos de pelotas de catalisador formado na zona de reação catalítica,
- mistura lateral dos reagentes e produtos na fase de carga,
- desenvolvimento de nenhuma ou queda de pressão negligível

ou ponto quente em uma zona de reação catalítica para a reação tendo ou exotérmica e

- remover os produtos de reação leves a parir do meio de reação líquido na fase gasosa, que resulta em uma direção de equilíbrio favorável.

Em uma dada temperatura de reação e vazão na zona de reação catalítica, a condição de reação de ebulição na zona de reação catalítica é criada controlando-se a pressão, que é determinada pela composição do meio de reação. Opcionalmente pode-se escolher usar um solvente de ebulição baixa para a criação de condição de ebulição melhor na zona de reação catalítica, quando o ponto de ebulição do reagente ou produto estiver próximo a ou maior do que a temperatura de reação pretendida.

Esta invenção é particularmente útil para reações onde o ponto de ebulição do produto de reação é mais alto do que a temperatura de reação tal que não exista ou volume de fase gasosa insuficiente na zona de reação sob a condição de reação, os exemplos de uma tal reação incluem a produção de carbonato de difenila pela desproporcionalização de carbonato de etilfenila ou carbonato de metil fenila ou produzindo carbonato de bis-(2-etil-1-hexila) pela reação de transesterificação de um carbonato de alquila com 2-etil-1-hexanol. A temperatura de reação preferidas é de cerca de 200° a 400°F (93,33 a 204,44°C). Visto que o DMC e o DEC entram em ebulição em temperaturas mais altas do que cerca de 305°F (151,67°C), a criação de uma fase de vapor no reator de leito fixo comercial grande torna-se difícil em vazões de líquido relativamente altas. Controlando-se o fluxo de volume de vapor no reator em uma dada vazão de mistura de reação líquida em um reator de fase dupla como divulgado nesta invenção, torna-se relativamente fácil criar um volume apropriado de fase gasosa na zona de reação em dadas condições de reação e mantendo-se uma operação de reator de estado fixo.

As vantagens significantes obtidas sobre a técnica anterior são:

(a) alta produtividade dos produtos desejados,

(b) alta seletividade dos produtos desejados,

(c) nenhuma separação de catalisador a partir da corrente de produto de reação,

(d) excelente vida de catalisador,

(e) consumo de energia menor e

(f) regeneração fácil do catalisador desativado.

A alimentação ao reator de transesterificação preferivelmente compreende fenol e DEC fresco e uma corrente de reciclagem mista contendo DEC, PhOH e EPC. Uma corrente de alimentação essencialmente livre de etanol para o reator de transesterificação cria condições favoráveis para a conversão de fenol e uma taxa de reação alta. Isto também é verdade para a corrente de alimentação essencialmente isenta de DECao reator de desproporcionalização. Praticamente não existem pontos frios nas zonas de reação catalíticas, que é importante para manutenção de taxas de reação fixas. Visto que existem tanto fases de vapor quanto líquidas nas zonas de reação de transesterificação e desproporcionalização em reatores de fase dupla, os produtos de reação leves (etanol e DEC em cada zona de reação) são vaporizados a uma fase gasosa que cria condições favoráveis para a alta produtividade dos produtos pretendidos. Como não existe exposição dos reagentes a temperaturas desnecessariamente altas na presença de catalisador, existem menos sub-produtos indesejados, o que torna mais fácil e mais barato a purificação de produto de DPC bruto. Desde que a corrente de alimentação para a zona de reação de desproporcionalização possa ser composta de compostos de ponto de ebulição razoavelmente alto, tais como EPC ou MPC, nitrogênio, um componente de ponto de ebulição baixo ou ambos são introduzidos na zona de reação para a criação de volume suficiente de fase gasosa na zona de reação. os exemplos de tais componentes de ponto de ebulição baixo são éter etílico, éter propílico, éter dimetílico, metano, etano,

propano, butano, hexano, heptanos, tolueno e xilenos.

Preferivelmente, toda ou pelo menos uma porção substancial dos componentes de ponto de ebulição baixo são introduzidos na zona de reação como gás super-aquecido. Visto que o etanol e o DEC não formam um azeótropo, a separação de DEC para a reciclagem resulta em consumo de energia mais baixo e custo de construção mais baixo em comparação com os processos comerciais existentes onde o DPC e produzido a partir de DMC e fenol.

Existem duas ou três zonas de reação. na primeira zona de reação, um carbonato de alquil arila, tal como EPC é produzido por transesterificação de DEC com fenol. Na segunda zona de reação, o DPC é produzido realizando-se a desproporcionalização de EPC. As zonas de reação compreendem dois reatores de leito fixo. Opcionalmente três zonas de reação podem compreender três reatores de leito fixo ou dois reatores de leito fixo em um reator de coluna de destilação catalítica. Os reatores são carregados com um ou dois catalisadores heterogêneos diferentes.

Os exemplos de carbonatos orgânicos produzidos por esta invenção são DPC, EPC, MPC, DEC, DMC, carbonato de bis-(2-etilexila) e carbonatos de mono-glicerídeo de ácido graxo. A presente invenção é particularmente útil na produção de carbonato de difenila (DPC) a partir de DEC e fenol. Embora o DEC seja o carbonato de dialquila preferido para a produção de DPC, é entendido que o processo também é útil para a produção de DPC usando-se DMC ou qualquer outro carbonato de alquila ou carbonato de alquil arila.

Para evitar o aquecimento excessivo do refervedor enquanto se conduz a transesterificação e a desproporcionalização em reator de coluna de destilação catalítica, um componente de baixo ponto de ebulição ou uma mistura de componentes de ponto de ebulição baixo podem ser bombeados diretamente no refervedor.

Portanto, esta técnica é uma parte da presente invenção para a produção de vários carbonatos orgânicos tanto para catalisador sólidos quanto para catalisadores homogêneos usados em um processo. Esta técnica não foi divulgada na técnica anterior para a produção de carbonatos orgânicos, tais como DPC, DEM e DEC.

Os catalisadores heterogêneos preferidos são óxidos mistos suportados, hidróxidos, oxiidróxidos e alcóxidos dos elementos do Grupo IV, V e VI que são depositados em suportes porosos. Os catalisadores de óxido mistos podem ser combinações de dois, três ou quatro elementos escolhidos de Mo, Nb, Ti, V Zr, Bi e Si. Estes elementos são depositados nas formas de óxido ou hidróxido ou de oxiidróxido em um suporte poroso, tal como sílica, zircônia e titânia. Os suportes podem ser pílulas, grânulos, extrusados, Esferas e outros, em tamanhos de cerca de 1 a cerca de 5 mm. A deposição pode ser realizada em uma etapa simples ou etapas múltiplas. Os exemplos dos catalisadores óxidos mistos são Nb_2O3 - TiO_2, $V2O_3$ - TiO_2, MoO_3 - TiO_2, TiO_2 - ZrO_2, Nb_2O_5 - $V2O_3$, MoO_3 - V_2O_5, MoO_3 - ZrO_2, TiO_2 - ZrO_2 - SiO_2, TiO_2 - Nb_2O_5 - SiO_2, MoO_3 -Nb_2O_5 - TiO_2, V_2O_5 - Nb_2O_5 - TiO_2, MoO_3 - Nb_2O_5 - SiO_2, TiO_2 - Bi_2O_3 - SiO_2, MoO_3 -NbO_5-ZrO_2, TiO2 - Nb_2O_5-Bi_2O3, MoO3 - V_2Os-TiO_2, TiO2 -$Bi2O_3$ - SiO_2, MoO_3 - Bi_2O_3 - SiO_2, TiO_2 - ZrO_2 - Bi_2O_3 - SiO_2, e TiO_2 - ZrO_2 - Nb_2O5 - Bi_2O_3 - SiO_2.

O procedimento geral para a preparação destes catalisadores óxidos mistos são a impregnação e a co-precipitação ou uma combinação destes dois, que são realizadas em uma etapa simples ou etapas múltiplas. Pode-se realizar a impregnação de um, dois ou três componentes metálicos em um suporte poroso ou em um suporte de óxido misto preparado pela co-precipitação. A impregnação pode ser realizada em uma etapa ou em etapas múltiplas.

Os produtos de co-precipitação e os produtos de impregnação obtidos nas formas em pó são submetidos ao tratamento por calor adequado

em temperaturas de cerca de 150° a cerca de 600°C. os materiais em pó são formados em um tamanho adequado de cerca de 1 a 5 mm para o reator de leito fixo. Os materiais formados são calcinados em temperatura de 200° a cerca de 750°C, preferivelmente de cerca de 250° a cerca de 600°C em ar. opcionalmente, um ou dois componentes metálicos podem ser depositados em um material formado preparado por um método de co-precipitação ou impregnação na forma de pó ou forma formada e depois calcinada de 200° a cerca de 750°C, preferivelmente de cerca de 250° a cerca de 600°C em ar. A co-precipitação e a impregnação podem ser realizadas em fase aquosa ou em fase orgânica, tais como hidrocarbonetos, éteres, cetonas, álcoois e misturas dos mesmos.

Quando a precipitação é realizada na fase orgânica, os compostos organometálicos são preferivelmente usados. Por exemplo, duas soluções diferentes de compostos organometálicos diferentes são adicionadas a um solvente orgânico adequado simultaneamente com agitação vigorosa sob condições de precipitação em temperaturas adequadas. Algumas vezes, uma terceira solução é necessária durante a adição ou posteriormente para causar a formação de gel ou a precipitação. Um exemplo da terceira solução é água, solução aquosa ácida ou básica em um solvente orgânico adequado, tal como álcool, éter, cetona, éster orgânico ou misturas dos mesmos. Um outro método opcional é a adição simultânea da primeira solução organometálica e da terceira solução a uma Segunda solução organometálica com agitação vigorosa. Se necessário, os precipitados são envelhecidos em uma temperatura adequada de cerca de 25° a cerca de 200°C de 30 minutos a cerca de 30 horas em um meio adequado. Algumas vezes, um produto co-precipitado em meio aquoso é envelhecido em meio orgânico levemente ácido ou básico neutro.

O meio de envelhecimento pode ou pode não conter uma quantidade menor de água dependendo da natureza do material a ser

envelhecido. O meio de envelhecimento pode ser levemente ácido, levemente básico ou neutro. O produto envelhecido é secado em uma temperatura de cerca de 100° a cerca de 400°C e depois calcinada em uma temperatura de cerca de 250° a cerca de 750°C. Se necessário, a impregnação de um ou dois elementos em um suporte adequado é realizado usando-se uma solução orgânica contendo um ou dois compostos organometálicos ou solução aquosa contendo um ou dois compostos. Opcionalmente, pode-se realizar impregnações múltiplas usando-se soluções diferentes.

Entretanto, pode-se escolher usar qualquer catalisador heterogêneo divulgado na técnica anterior, visto que o catalisador é adequado para um reator de leito fixo para a operação de um reator comercial grande. Os exemplos de catalisadores heterogêneos divulgados na técnica anterior são óxido de titânio, TS-1, Ti-MCM-41, óxido de molibdênio, óxido de vanádio, óxido de nióbio, óxido de chumbo e óxido misto de MgLa quando apropriado e preferivelmente suportado como descrito no mesmo.

É importante que um suporte deve ter grupos hidroxila de superfície. A sílica é um suporte preferido. O termo "suporte tratado" ou "sílica tratada" é entendida significar um suporte tendo uma população otimizada de grupos hidroxila de superfície para uma dada área de superfície para a preparação dos catalisadores descritos nos mesmos. Dependendo de como a sílica é preparada, a sílica pode ter um número suficiente de grupos hidroxila de superfície em uma dada área de superfície. Para uma tal sílica, a sílica é tratada para introduzir grupos hidroxila de superfície extras com uma solução básica aquosa e depois lavado cuidadosamente com água, seguido pela calcinação em uma temperatura de 280° a 650°C, antes do uso. Opcionalmente pode-se tentar hidratar novamente um suporte de sílica comercialmente disponível. A sílica hidratada novamente é calcinada em uma temperatura de 280° a 650°C para otimizar a densidade de população de grupos hidroxila de superfície antes do uso. Portanto, o suporte de sílica

preferido usado para a preparação de um catalisador sólido é "sílica tratada". Uma classe de suportes preferidos, particularmente suportes de sílica, são aqueles que têm os grupos hidroxila de superfície aumentados pelo tratamento com uma base como descrito para obter o número máximo de grupos hidroxila sem degradar a integridade física e a força do suporte. Controlar o teor de sólido em suporte de sílica é muito importante para a preparação de carbonatos aromáticos, tais como EPC e DPC, por causa das impurezas básicas, tais como óxido de metal alcalino em sílica causa reações colaterais indesejadas e tende causar uma instabilidade de catalisador. Metal alcalino em suporte de sílica causa instabilidade do desempenho de catalisador e reações colaterais indesejadas para a transesterificação e desproporcionalização, que produz carbonato de alquil arila e carbonato de diarila. O suporte de "sílica tratada" preferida terá menos do que cerca de 0,05% em peso de Na, preferivelmente, menos do que cerca de 0,03% em peso de Na. O tratamento de sílica com solução de metal alcalino aquoso tem um benefício adicional de ampliar os poros. Entretanto, a retirada por lixiviação de muita sílica do suporte de sílica durante o tratamento com solução de metal alcalino pode causar o problema de manutenção da integridade e força física.

Outros catalisadores divulgados nesta invenção são catalisadores de alcóxido metálico suportados ou de alcóxido metálico mistos, que são preparados ligando-se os alcóxidos metálicos a materiais de suporte porosos através das ligações em ponte de oxigênio. Os materiais de suporte porosos devem ter grupos hidroxila de superfície, que reagem com grupos alcóxi para a formação de ligações de ponte em hidrogênio. O suporte preferido é sílica tratada, que tem menos do que cerca de 0,05% em peso de Na, preferivelmente menos do que cerca de 0,03% em peso de Na. Otimizar a população dos grupos hidroxila de superfície em suporte de sílica é muito importante criar locais ativos de alcóxido metálico fortemente ancorados estáveis, visto que calcinações em alta temperatura estão envolvidas para a

ligação de átomos metálicos ativos à superfície de sílica por intermédio de ligações em ponte de M - O - Si. A maximização do número de ligações em ponte de M - O - Si é altamente desejada.

Desta maneira, uma população otimizada de grupos hidroxila para uma dada superfície inclui o número máximo de grupos hidroxila que pode ser obtido para a dada área de superfície dentro das restrições de teor de metal alcalino e força de suporte como descrito acima.

Os alcóxidos metálicos preferidos são alcóxidos metálicos do Grupo IV e V ais como alcóxidos de titânio, alcóxidos de zircônio, alcóxidos de vanádio, alcóxidos de nióbio e outros. Os alcóxidos metálicos do Grupo V incluem um alcóxido valente inferior, tais como tetraalcóxido e um oxitrialcóxido, tal como $VO(OR)_3$ ou oligômeros de oxoalcóxido. Os exemplos de suportes preferidos são sílica, zircônia, titânia, titânia-sílica, sílica-alumina e sílica-zircônia. Usando-se sílica tratada é especialmente importante para a preparação de catalisadores metálicos alcóxidos suportados. Um catalisador de alcóxido em um suporte pode ter um ou dois alcóxidos metálicos diferentes.

Os catalisadores de alcóxido metálico heterogêneos são preparados contactando-se uma solução de alcóxido metálico ou uma solução mista de dois alcóxidos metálicos diferentes por um suporte, tal como sílica em temperatura de cerca de 20° a cerca de 400°F (de cerca de -6,67° a cerca de 204,44°C), preferivelmente de cerca de 40° a cerca de 300°F (de cerca de -6,67° a cerca de 148,89°C). a solução de alcóxido é preparada dissolvendo-se um ou dois alcóxidos metálicos diferentes em um solvente. O solvente não deve interferir com a reação que forma a ponte de oxigênio de qualquer maneira. Os exemplos de tais solventes são hidrocarbonetos, éteres, cetonas, álcoois e misturas dos mesmos. Quando dois alcóxidos metálicos diferentes são suportados em um suporte, opcionalmente duas soluções de alcóxido metálico diferentes são preparados e são reagidos com um suporte em

seqüência.

$M(OR)_n$ + x OH (em uma superfície de suporte) => $(RO)_{n-x}(O-)x$ (no catalisador) + x ROH

Onde n = 4 ou 5, x = 1, 2, 3 ou 4 e R = grupo alquila ou arila

O alcóxido de titânio suportado é um catalisador ácido. A atividade mais alta de catalisador de alcóxido de titânio suportado em sílica em comparação com alcóxido de titânio em catalisador homogêneo é atribuído à acidez mais alta do Ti^{+4} suportado. A acidez catalítica desempenha um papel importante para as reações catalisadas por ácido de transesterificação e desproporcionalização na produção de carbonatos aromáticos.

É possível preparar um catalisador de alcóxido metálico suportado *insitu* como um método opcional. Os reatores são carregados com um suporte tratado. As soluções de alcóxido metálico são circuladas através do reator em uma temperatura ambiente a cerca de 400°F (204,44°C). após a formação de catalisador de alcóxido metálico suportado, qualquer solvente remanescente é drenado dos reatores. Após a lavagem dos com um solvente adequado, tal como etanol, pentano ou tolueno e opcionalmente, tratamento com calor dos catalisadores em fluxo de um gás inerte, tal como nitrogênio em uma temperatura de cerca de 80° a cerca de 400°F (de cerca de 26,67° a cerca de 204,44°C, preferivelmente de cerca de 100° a cerca de 350°F (de cerca de 37,78° a cerca de 176,67°C), os catalisadores estão prontos para a transesterificação e desproporcionalização. Para a preparação de catalisadores de alcóxido metálico suportados por metal ou mistos, é especialmente importante usar um "suporte tratado". Um exemplo de um suporte tratado é a sílica tratada descrita acima.

Na presente invenção, a desativação de catalisadores heterogêneos foi observada. É especialmente verdade que a reação de desproporcionalização de carbonatos de alquil arila, tais como MPC, EPC,

etc. Foi observado que a causa da desativação de catalisador é a deposição de polímeros pesados em catalisador sólido, que bloqueia os locais ativos de catalisador e enche os poros de catalisador. O catalisador desativado é marrom escuro ou negro, dependendo do grau de deposição de polímero. A taxa de desativação para um dado catalisador heterogêneo é muito mais rápida para a reação de desproporcionalização do que uma reação de transesterificação. Foi descoberto que os catalisadores desativados podem ser regenerados *insitu* pela despolimerização dos polímeros depositados no catalisador contactando-se o catalisador desativado com um composto contendo um grupo hidroxila, tal como vapor, metanol, etanol, fenol ou misturas de compostos hidróxi em uma temperatura elevada. Opcionalmente pode-se usar uma solução de composto hidróxido e um solvente. Os solventes preferidos são benzeno, tolueno, xilenos, pentano, hexano, octano, decano, THF ou quaisquer misturas de solventes. O uso de um solvente para despolimerização de polímeros depositados em catalisador desativado é apenas opcional e não requerido. O catalisador regenerado é preferivelmente secado em temperatura de 200° a cerca de 500°F (de 93,33° a cerca de 260°C) em um fluxo de gás inerte (por exemplo, nitrogênio) antes do uso. A regeneração de catalisador com os compostos contendo hidróxi foi realizado pelo tratamento de catalisadores desativados *insitu* no fluxo de um álcool ou solução de água-álcool ou com vapor em uma temperatura de 250° a 600°F (de 121,11° a 315,56°C), preferivelmente de 270° to 450°F (de 132,22° a 232,22°C). O tratamento dos catalisadores desativados pode ser realizado tanto com a solução alcoólica quanto vapor. Por exemplo, um catalisador desativado pode ser tratado primeiro com álcool ou solução alcoólica e depois com vapor na ordem reversa. É preferível realizar a regeneração de catalisador sob pressão suficiente de modo que pelo menos, alguma fase líquida presente no leito de catalisador. O álcool preferido é metanol, etanol ou mistura destes dois. Opcionalmente, uma solução alcoólica pode conter

água em uma quantidade de até 80% em peso, preferivelmente até 20% em peso, mais preferivelmente até 5%. A corrente do reator de despolimerização contém, fenol, DEC, EPC e quantidades traço de fenetol e pesados como o produtos de reação de despolimerização.

Para usar um éter glicólico para a lavagem dos polímeros e melhorar a seletividade, o solvente como descrito acima, é introduzido como um componente da mistura de reação catalítica e separado da mistura de reação para reciclagem. Os exemplos de tais solventes de éter são éter dietílico de etileno glicol, éter dimetílico de etileno glicol, éter dietílico de dietileno glicol, éter dimetílico de dietileno glicol, etc.

A técnica de regeneração de catalisador divulgada nesta invenção também pode ser usada em qualquer processo para a produção de carbonatos aromáticos, quando um catalisador homogêneo é usado. para a regeneração de um sistema de catalisador homogêneo, uma solução alcoólica pode ser razoavelmente seca de modo que o teor de água não possa exceder cerca de 0,2% em peso. Portanto, a técnica de regeneração de catalisador divulgada nesta invenção é aplicável para a produção de carbonatos orgânicos.

Foi surpreendentemente descoberto que esta desativação de catalisador pode ser aliviada realizando-se a reação de desproporcionalização na presença de um composto hidróxi aromático, tal como fenol. Além disso, existe um benefício adicional pela realização da desproporcionalização na presença de uma quantidade traço de água na zona de reação catalítica em uma quantidade de até 0,3% em peso, preferivelmente até 0,10%. Parece que a porção substancial dos polímeros pesados depositados nos catalisadores são policarbonatos. Realizando-se a desproporcionalização na presença de um composto de hidroxila aromático ou tanto o composto de hidroxila aromático quanto uma quantidade traço de água na zona de reação catalítica resulta em desempenho de catalisador e estável aceitável. Entretanto, também é

entendido que muito de um composto hidróxi aromático resulta em taxa inaceitavelmente baixa de produção de DPC devido à natureza do equilíbrio da reação de transesterificação. Portanto, manter uma taxa de mol do composto hidróxi aromático ao DPC de 0,05 a 10, preferivelmente de 0,1 a 6, na zona de reação de desproporcionalização é essencial garantir tanto o período de ciclo de catalisador aceitável longo quanto a boa produtividade do DPC. Para a reação de transesterificação, a taxa em mol de fenol para o DEC é mantida mais alta do que 0,2, preferivelmente, maior do que cerca de 0,3, mais preferivelmente maior do que cerca de 0,35.

Como um exemplo do diagrama de fluxo do processo esquemático para a produção de DPC é ilustrado na figura. Existem dois reatores de fase dupla de leito fixo e cinco colunas de destilação. O primeiro reator de fase dupla 38 é primariamente para a reação de para a produção de EPC a partir de DEC e fenol. O segundo reator de fase dupla 37 é primariamente para a reação de desproporcionalização para a produção de DPC a partir de EPC. Ambos os reatores de fase dupla 38 e 37 são carregados com um catalisador heterogêneo ou opcionalmente dois catalisadores heterogêneos diferentes divulgados nesta invenção. Opcionalmente, pode-se introduzir reatores de leito fixo adicionais (não mostrado) em série entre o 38 e o 37. O objetivo principal deste reator adicional é produzir EPC adicional. A corrente de alimentação de fenol fresco 1 e corrente de alimentação de DEC fresco 2 são misturadas com correntes de reciclagem 11 e 25 e depois introduzidas no reator de fase dupla 38 através da linha 3. Opcionalmente, uma corrente de gás nitrogênio é introduzida ao 38 por intermédio da linha 4. O produto EPC e o co-produto etanol são produzidos realizando-se a transesterificação em 38. No reator 38, o co-produto etanol é vaporizado na fase gasosa. A corrente de efluente do reator 5 é introduzida na primeira coluna de destilação 30 por intermédio das linhas 5, 6 e 7. O etanol é retirado na coluna 30 para a corrente superior 8 com quantidade pequena de DEC. A

corrente 8 é parcialmente esfriada e então introduzida ao tambor de separação gás-líquido 36 e a corrente de gás 9 é reciclada ao Reator 38 e 37. A corrente líquida 10 (etanol) do 36 é reciclada à usina de DEC para a produção de DEC. Uma corrente de retirada lateral 11 da coluna 30, que é composta de DEC, fenol e EPC é reciclada novamente ao reator 38 através da linha 3. Opcionalmente, pode-se escolher colocar um leito de catalisador 101 na seção inferior da coluna 30 abaixo do ponto de retirada lateral para a conversão adicional de fenol a EPC. A coluna de destilação 30 é projetada e operada de modo que a corrente de retirada lateral 11 é essencialmente isenta de etanol. O arco de reciclagem para o reator de fase dupla 38 compreende as linhas 5, 6 e 7, coluna 30 e linhas 11 e 3. A corrente inferior 12 da coluna 30 é introduzida no segundo reator de fase dupla 37 por intermédio das linhas 13 e 14. A corrente 12 contém EPC e fenol. Mas esta não contém quantidades pequenas de DPC e o sub-produto fenetol. A coluna 30 também é projetada e operada para minimizar o DEC na corrente inferior 12. A corrente 12 é combinada com a corrente de reciclagem 19 à corrente 13. A corrente 13 é combinada com corrente de gás nitrogênio 15 a uma corrente 14, que é introduzida no 37. O produto DPC e o co-produto DEC são produzidos no reator 37 realizando-se a desproporcionalização de EPC. DEC no reator 37 é vaporizado à fase gasosa. O vapor de efluente do reator 16 é introduzida à Segunda coluna de destilação 32. A corrente 16 é composta, na maioria de DEC, EPC, fenol, DPC e pequenas quantidades de etanol e sub-produtos. Etanol e DEC na corrente 16 são retirados junto com o vapor na coluna 32 como a corrente superior 17, que é introduzida na primeira coluna 30 por intermédio da linha 7. A corrente inferior da coluna 18 a partir da coluna 32 divide-se em duas correntes 19 e 20. A corrente 19 é reciclada novamente ao segundo reator 37 por intermédio das linhas 13 e 14. O arco de reciclagem para o segundo reator de fase dupla 37 compreende a linha 16, coluna 32 e linhas 18, 19, 13 e 14. A outra corrente 20 é introduzida à terceira coluna de destilação 34, onde DEC

remanescente em uma corrente é recuperado como corrente superior 21, que é enviada à primeira coluna 30 por intermédio das linhas 6 e 7. Uma corrente de retirada lateral 22 da 34 é introduzida na Quarta coluna de destilação 35 para a remoção do sub-produto fenetol como a corrente superior 24. A corrente inferior 25 da coluna 35 é reciclada a 38. Opcionalmente, a corrente inferior 25 a partir da 35 pode ser reciclada para a primeira coluna 30 por intermédio das linhas 31, 21, 5, 6 e 7. A corrente inferior 23 a partir da 34 é introduzida na coluna de destilação 33 para a recuperação do produto DPC. A corrente superior 26, que é principalmente composta de EPC, é reciclada ao reator de desproporcionalização 37 por intermédio da linha 14. A coluna 33 é operada sob pressão sub-atmosférica. A corrente inferior 27 a partir de 33 é a corrente de DPC bruta. Pode-se escolher usar outro material, tal como éter dietílico, éter dimetílico, isopentano ou butano, no lugar de gás nitrogênio ou para substituir parcialmente o gás nitrogênio para a operação dos dois reatores de fase dupla, 38 e 37.

EXEMPLO DE CONTROLE 1

Um catalisador de óxido de titânio (9,2% em peso) suportado em sílica foi preparado de acordo com a técnica anterior (WO 03/066569). 3,839 $Ti(OC_4Hg\text{-}n)_4$ foi dissolvido em 90 ml de tolueno seco. Sílica granular sílica (trama +8, 655 ppm de Na em peso, 300 m^2/g de BET SA e 1 cm^3/g de PV) foi pré-secado a 330°C por 2 horas em ar. a solução de butóxido de titânio foi submetida ao refluxo em 25 ml (9,159) dos grânulos de sílica secos em solução de tolueno em ebulição em um frasco de 200 ml com um condensador. Após cerca de 6 horas de refluxo, o tolueno em excesso no frasco, foi retirado por ebulição do frasco. A sílica suportada por butóxido de titânio foi recuperada do frasco e secada a 120°C em um forno de vácuo por 1,5 horas. A sílica seca foi calcinada a 500°C por 2 horas 2. O produto calcinado foi grânulo de papel branco. O peso de catalisador total foi de 9,67 g. Este é o catalisador A.

EXEMPLO 2

Um catalisador de nióbio/óxido de titânio misto suportado em sílica foi preparado de acordo com a invenção. 0,592 g de $Nb(OC_4H_{9-n})_5$ foi dissolvido em 80 ml de tolueno. A sílica granular usada no Exemplo de controle 1 é secada a 320°C por 2 horas em ar. 25 ml (9,27 g) desta sílica seca é submetida ao refluxo com a solução de butóxido de nióbio acima. Após 5,5 horas de refluxo da mesma maneira como no Exemplo de controle 1, o excesso de tolueno foi drenado do frasco. Uma solução aquosa em metanol preparado pela mistura de 0,209 g de água com 120 ml de metanol foi vertida no frasco e então a solução foi submetida ao refluxo em metanol em ebulição por uma hora. O excesso de metanol foi drenado do frasco. Uma solução de tetrabutóxido de titânio preparado dissolvendo-se 3,56 g de butóxido de titânio em 90 ml de tolueno foi vertido no frasco e então o teor no frasco foi submetido ao refluxo no ponto de ebulição do tolueno por 5,5 horas. O excesso de tolueno no frasco foi retirado por ebulição do frasco. O material no frasco foi recuperado do frasco e secado a 120°C em um forno a vácuo por 1,5 horas. A sílica seca foi calcinada a 500°C por 2 horas. A aparência do produto calcinado foi diferente do catalisador no Exemplo de controle 1. Este pareceu-se mais com o suporte e sílica granular do que com o catalisador branco de papel no Exemplo de controle 1. O peso total do catalisador foi de 10.28g. Este é o catalisador B.

EXEMPLO 3

Neste exemplo, a sílica tratada foi usada para a preparação de um catalisador de óxido de titânio/nióbio suportado em sílica. Um catalisador de óxido de nióbio/titânio misto suportado em sílica tratado foi preparado de acordo com a invenção. A mesma sílica granular do Exemplo de controle 1 foi usada para a preparação da sílica tratada deste exemplo. A sílica granular (40,56 g) foi tratada com uma solução de hidróxido de sódio preparada pela dissolução de 8,059 NaOH em 226 g de água em temperatura ambiente por 7

minutos com agitação.

A sílica tratada foi lavada com água fria cuidadosamente e depois com água quente (cerca de 65°C) diversas vezes para a remoção do traço de sódio em sílica. A sílica tratada foi secada a 150°C por 2 horas e depois calcinada a 325°C por 2 horas. A sílica calcinada continha 300 ppm de Na em peso. Uma solução de alcóxido de nióbio foi preparada pela dissolução de 0,844 g de $Nb(OC_4H_{9-n})_5$ em 80 ml de tolueno. 8,46 g da sílica tratada foi submetida ao refluxo na solução de butóxido de nióbio acima por 3 horas em um frasco com condensador esfriado com água. Após o esfriamento, o excesso de solução no frasco foi drenado do frasco. Uma mistura de água-metanol foi preparada misturando-se 0,645 g de água com 90 ml de metanol. Esta mistura de água-metanol foi vertida no frasco e o conteúdo no frasco foi novamente submetido ao refluxo. Após uma hora de refluxo, o excesso da solução no frasco foi drenada. A solução de tetrabutóxido de titânio preparada dissolvendo-se 3,67 g de butóxido de titânio em 80 ml de tolueno foi vertida no frasco e depois o conteúdo do frasco foi submetido ao refluxo por 1 hora e 45 minutos. O excesso de tolueno no frasco foi retirado por destilação do frasco. O material no frasco foi recuperado do frasco e secado a 120°C em um forno a vácuo por 1 hora. A sílica desejada foi calcinada a 500°C por 2 horas. A aparência do catalisador foi mais semelhante ao suporte de sílica granular. Este é o catalisador C.

EXEMPLO 4

Um catalisador de alcóxido de titânio suportado em sílica tratada foi preparado de acordo com a invenção. A mesma sílica granular (80,55 g) usada no Exemplo de controle I foi tratada com uma solução de preparada pela dissolução de 8,3 g de NaOH em 580 ml de água deionizada em temperatura ambiente por 8 minutos com agitação. A sílica tratada foi lavada com água fria e depois com água quente. A sílica lavada foi tratada com solução de nitrato de amônio preparada pela dissolução de 99 g de nitrato de amônia em 2 litros de água

deionizada a 80°C por 2 horas. O tratamento da sílica com solução de nitrato de amônio foi repetido 13 vezes. Finalmente, a sílica lavada com água deionizada em temperatura ambiente. A sílica lavada foi secada a 110°C por uma hora, seguido pela calcinação a 370 por 1,5 horas e depois 375°C por 30 minutos. A sílica calcinada continha 23 ppm de Na em peso e 2,9% em peso perdidos nas calcinações a 550°C. um tetrabutóxido de titânio foi preparado dissolvendo-se 4,74 g de tetrabutóxido de titânio em 70 ml de tolueno. 10,44 g (31 ml) de sílica tratada foi submetida ao refluxo na solução de tetrabutóxido de titânio por 6 horas e depois o excesso de solução de titânio no frasco foi drenado. A solução de titânio drenada continha 0,50% em peso de Ti. A sílica foi lavada com 90 ml de tolueno em temperatura ambiente. o produto lavado foi secado a 170°C por 3 horas em um forno a vácuo. A aparência do catalisador finalizado pareceu semelhante aos grânulos de sílica tratada. Uma porção pequena deste catalisador finalizado foi calcinada a 500°C por 2 horas em ar para determinar o teor de Ti no catalisador. O teor de Ti do catalisador calcinado é de 3,25%. A aparência do catalisador calcinado pareceu semelhante aos grânulos de sílica tratada. Este experimento indica um suporte bem sucedido de alcóxido de titânio em sílica tratada.

REALIZAÇÃO DA TRANSESTERIFICAÇÃO E DESPROPORCIONALIZAÇÃO

Os catalisadores foram testados em uma unidade tendo um reator de leito fixo, uma coluna de destilação e um tambor de refluxo. A dimensão do reator de leito fixo foi de $^1/_2$ polegada (1,27 cm) de diâmetro e 15 polegadas (38,1 cm) de comprimento. Estes tinhas três termoligações para monitorar as temperaturas em três posições logo acima do leito de catalisador, na metade do leito de catalisador e logo abaixo do leito de catalisador. A metade superior e a metade inferior das temperaturas do reator são independentemente controladas. A unidade também tem um pré-aquecedor de alimentação na parte superior do leito de catalisador fixo, cuja temperatura é

separadamente controlada. O reator de leito fixo foi operado em modo de fluxo descendente. A coluna de destilação consiste de um refervedor de 2 litros de capacidade e coluna de 42 " x 1" OD (0,870" ID). Existem três transmissores de pressão para controlar e registrar a pressão superior da coluna, a parte superior e a parte inferior do leito de catalisador. Também, o refervedor tem um transmissor de nível de líquido. O leito fixo tem um arco de recirculação; uma corrente do reator para o meio líquido no refervedor foi bombeada através do reator em fluxo descendente e então retornado ao refervedor. A alimentação fresca DEC foi bombeada no arco de recirculação antes do reator. A solução de alimentação de fenol fresco foi separadamente bombeada no arco de recirculação ao reator. O gás nitrogênio foi introduzido no sistema quando necessário. O vapor da coluna de destilação foi condensado e removido como uma corrente de líquido superior. O gás não condensável foi descarregado do condensador.

Para o funcionamento contínuo para a transesterificação, a solução de alimentação de fenol foi continuamente alimentada em uma dada taxa, enquanto remove-se continuamente o produto vapor do refervedor em uma taxa constante predeterminada e removendo continuamente o produto superior. A taxa de alimentação de DEC é uma cascata para manter um nível de líquido constante no refervedor.

TESTE 1

O propósito desta operação é demonstrar o desempenho de um reator de leito fixo de fase dupla para a reação de transesterificação. A fase dupla na zona de reação catalítica foi criada por uma mistura em ebulição de fase de vapor e de fase líquida na zona de reação catalítica.

O catalisador A (25 ml; 9,67g) foi carregado no reator. 167,6 g de fenol e 737,4 g de DEC foram carregados no refervedor.

O teste foi realizado nas seguintes condições:

A pressão da coluna superior: 18 psig (124 kPa manométrico)

49

Temperatura do refervedor: 335°F (168,33°C)

Temperatura da coluna de destilação: 300 a 310°F (148,89 a 154,44 °C)

Taxa de recirculação: 66 ml/min

Pressão na parte superior do reator de leito fixo: 24.6 psig (169,6 kPa manométrico)

Pressão na parte inferior do reator de leito fixo: 20,5 psig (141,3 kPa manométrico)

Temperatura do reator de leito fixo: 338 a 342°F (170 a 172,22°C)

Vazão de nitrogênio ao refervedor; 60 ml/minuto

0 refluxo a partir do tambor de refluxo

As horas de operação começaram quando a temperatura do reator de leito fixo atingiu a temperatura alvo de 340°F (171,11°C). Durante a operação, o DEC foi continuamente bombeado para manter um nível de líquido constante. Após a operação por 45 horas, 23 g de fenol foi carregado no sistema como uma solução de fenol de 20,92% em peso fenol por um período de 55 minutos em 2 ml/minuto de vazão. A operação continuou por 77 horas em tempo de corrente. A vazão de líquido superior média foi de cerca de 0,3 ml/minuto. A corrente superior foi composta principalmente de DEC e uma pequena quantidade de etanol. As amostras foram retiradas do refervedor e a corrente superior para análise. No final do tempo de funcionamento de 77 horas, 64,8% em mol de fenol carregado na unidade foi convertido. Os rendimentos foram de 63,1% em mol de EPC; 1,52% em mol de DPC e 0,26% em mol de subprodutos com base na quantidade total de fenol carregado no sistema. Fenetol foi o sub-produto principal, que considerou 33,6% em mol de sub-produtos. A produtividade média foi de 1,81 m/h/kg de catalisador para EPC; 0,041 m/h/kg de catalisador para DPC e 0,01 m/h/kg de catalisador para sub-produtos. A produtividade de EPC neste mesmo exemplo é superior àquela divulgada na técnica anterior, demonstrando a produtividade

superior do processo divulgado nesta invenção.

TESTE 2

O propósito desta operação é demonstrar o desempenho de um reator de leito fixo de fase dupla e de um catalisador de nióbio e óxido de titânio misto de acordo com a invenção para a reação de transesterificação. A fase dupla na zona de reação catalítica foi criada por uma mistura em ebulição de fase de vapor e de fase líquida na zona de reação catalítica.

O Catalisador B (24 ml; 9,172 g) foi carregado no reator. Este teste foi realizado sob a condição idêntica ao Teste 1. 167,6 g de fenol e 737,4 g de DEC foram carregados no refervedor. As horas de operação começaram quando a temperatura do reator de leito fixo atingiu a temperatura alvo de 340°F (171,11°C). Durante a operação, DEC foi continuamente bombeado para manter um nível de líquido constante. Após a operação por 22 horas, 91,62 g de fenol foi carregado no sistema as 31,38% em peso de solução de fenol por um período de 2 horas 20 minutos em 2ml/minuto de vazão. A operação continuou por 73 horas em tempo de corrente. A vazão de líquido superior média foi de cerca de 0,3 ml/minuto. A corrente superior foi composta principalmente de DEC e uma pequena quantidade de etanol. As amostras foram retiradas do refervedor e a corrente superior para análise. No final de 73 horas de operação, 64,6% em mol de fenol carregado na unidade foi convertido. Os rendimentos foram de 63,1% em mol de EPC; 1,4% em mol de DPC e 0,27% em mol sub-produtos com base na quantidade total de fenol carregado no sistema. Fenetol foi o sub-produto principal, que foi considerado 55,9% em mol de sub-produtos. A produtividade média foi 2,567 m/h/kg de catalisador para EPC; 0.059 m/h/kg de catalisador para DPC e 0,022 m/h/kg de catalisador para sub-produtos. O sub-produto principal foi fenetol, que foi considerado 33,6% em mol dos sub-produtos totais. A produtividade de EPC neste mesmo exemplo é superior ao catalisador

divulgado na técnica anterior e Teste 1.

TESTE 3

Este teste foi realizado para demonstrar a desproporcionalização de EPC para DPC na operação por batelada. O reator de leito fixo foi operado no modo de ponto de ebulição usando-se o mesmo equipamento como descrito.

Uma alimentação bruta foi preparada como no teste 2 e depois o excesso de DEC na alimentação bruta foi retirada por destilação para concentrar o EPC e depois o tolueno foi adicionado a este. O propósito da adição de tolueno à alimentação bruta concentrada foi realizar a desproporcionalização sob o modo de fase dupla no reator de fluxo descendente. A mistura de reação em ebulição da fase de vapor e de fase líquida foi criada na zona de reação. As horas de operação começaram quando a temperatura do reator de leito fixo atingiu a temperatura alvo de 340°F (171,11°C). o teste foi realizado com o mesmo catalisador usado no Teste 2. Durante a operação, tolueno foi continuamente bombeado para manter um nível de líquido constante e a vazão superior foi de cerca de 7 ml/minuto. A corrente superior foi composta principalmente de tolueno, uma quantidade pequena de DEC e uma quantidade traço de etanol. O peso total da alimentação no refervedor foi de 635.3g. A composição da alimentação foi 44,19% em peso de tolueno; 8,42% em peso DEC; 0,07% em peso de fenetol; 0,29% em peso de sub-produtos; 11,21% em peso de fenol; 31,88% em peso de EPC e 3,94% em peso de DPC. O teste foi realizado nas seguintes condições:

A pressão da coluna superior: 16,3 psig (112,4 kPa manométrico)

Temperatura do refervedor: 311°F (155°C)

Temperatura da coluna de destilação: 295 a 305°F (146,11 a 151,67°C)

Taxa de recirculação: 67 ml/min

Pressão na parte superior do reator de leito fixo: 32,8 psig (226,1 kPa manométrico)

Pressão na parte inferior do reator de leito fixo: 18,5 psig (127,6 kPa manométrico)

Temperatura do reator de leito fixo: 327 a 330°F (163,89 a 165,56°C)

Vazão de nitrogênio ao refervedor: 50 ml/min

0 refluxo a partir do tambor de refluxo

Após 6 horas de operação, a análise do produto do refervedor indicou 5,8% em mol de conversão de EPC com 95,2% em mol de seletividade ao DPC. A produtividade de DPC foi de 0,614 m/h/kg de catalisador.

TESTE 4

Este teste foi realizado para demonstrar uma operação contínua para a produção de EPC com um reator de leito fixo operado no modo de reator de ponto de ebulição sob uma condição de estado fixo.

Um outro grupo do catalisador idêntico ao catalisador B no Exemplo 2 foi preparado. 9,04 g (cerca de 25 ml) deste catalisador foi carregado no reator. 200 g de fenol e 610 g de DEC foram carregados no refervedor para uma operação contínua. As horas de operação começaram quando a temperatura do reator de leito fixo atingiu a temperatura alvo de 340°F (171,11°C). Durante a operação, DEC foi continuamente bombeado para manter um nível de líquido constante. Após a operação por 23,25 horas, 85,58 g de fenol foram carregados no sistema como 31,38% em peso de solução de fenol por um período de 2 horas e 15 minutos em 2 ml/minuto de vazão. A operação contínua em uma condição de estado de repouso foi realizada bombeando-se continuamente 32,2% em peso de solução de fenol em DEC em 0,18 ml/minuto e removendo-se continuamente a corrente de produto em 0,15 ml/minuto. O DEC foi bombeado para manter um nível de líquido constante de 81% no refervedor. Em 242,5 horas em tempo de

corrente sob uma condição de operação em estado de repouso, o seguinte resultado foi obtido:

Em tempo de corrente: 242,5 horas

A pressão da coluna superior: 19,6 psig (135,1 kPa manométrico)

Temperatura do refervedor: 354°F (178,89°C)

Temperatura da coluna de destilação: 330°F (165,56°C)

Taxa de recirculação: 67 ml/minuto

Pressão na parte superior do reator de leito fixo: 20,8 psig (143,4 kPa manométrico)

Pressão na parte inferior do reator de leito fixo: 19,2 psig (132,4 kPa manométrico)

Temperatura do reator de leito fixo: 341°F (171,67°C)

Vazão de nitrogênio ao refervedor: 60 ml/minuto

Refluxo a partir do tambor de refluxo: 0

Nível do líquido no refervedor: 81.04%

Taxa de alimentação de 32,2% em peso de solução de PhOH/DEc: 0,15 ml/minuto

Vazão DEC: 0,28 ml/minuto

Vazão superior: 0,269 ml/minuto

Vazão do produto BTM: 0,185 ml/minuto

Composição das correntes (% em peso):

COMPONENTE	OVHD	BTM
Etanol	3,5793	0,0448
DEC	96,1344	62,5443
Fenetol	-	0,0176
Fenol	0,2208	17,5226
EPC	0,0655	19,2401
DPC	-	0,6306

Conversão de fenol (% em mol) 39.5

Rendimento EPC: 37,6% em mol Seletividade de EPC: 95,04% em mol

Rendimento de DPC: 1,9% em mol Seletividade DPC: 4,87% em mol

Seletividade de Fenetol: 0,05%

Produtividade de EPC: 1,50 m/h/kg de catalisador

O fenetol foi o único sub-produto selecionado na corrente de produto por gc e gc-ms. Este é um resultado superior à técnica anterior. A desativação do catalisador foi observada.

TESTE 5

Este teste foi realizado para demonstrar uma operação contínua para a reação de transesterificação entre carbonato de propileno e etanol para a produção de DEC e co-produtos de propileno glicol usando-se um reator de leito fixo operado no modo de ponto de ebulição.

Um outro grupo do catalisador idêntico ao catalisador B no Exemplo 2 foi preparado. 9,6 g (cerca de 25 ml) deste catalisador foi carregado no reator. 280 g de carbonato de propileno e 635 g etanol foram carregados no refervedor para uma operação contínua. As horas de operação foram iniciadas quando a temperatura do reator de leito fixo atingiu a temperatura alvo de 335°F (168,33°C). Durante a operação, a corrente de produto foi continuamente removida a partir do refervedor em uma taxa constante de 0,14 ml/minuto. para manter um nível de líquido constante de 85%, uma solução de carbonato e propileno de 23,1% em peso em etanol foi continuamente bombeada no modo cascata do reator. A operação continuou por 162 horas. Durante a operação, a conversão de carbonato de propileno foi satisfatoriamente constante. A conversão média de propileno durante a operação foi de 14,5% em mol. A produtividade de DEC média foi de 1,81 mol/h/kg de catalisador.

Teste 6

O objetivo deste experimento é demonstrar um desempenho

superior do catalisador de óxido misto suportado em sílica tratada ao catalisador convencional divulgado na técnica anterior. Uma taxa de desativação mais lenta, atividade mais alta do catalisador C e a regeneração do catalisador pela despolimerização do Catalisador C desativado foram demonstrados. O teste de um catalisador de óxido de titânio convencional suportado em sílica (O Exemplo de controle 1) foi realizado no Teste 6A. O teste do catalisador de óxido de Ti/Nb misto suportado em sílica tratada (Catalisador C no Exemplo 3) foi realizado no Teste 6B.

Teste 6A

Um outro catalisador de óxido de Ti similar ao catalisador A no Exemplo de controle 1 foi preparado. A única diferença do Exemplo de controle 1 foi a calcinação da mesma sílica a 340°C por 4 horas em ar. 25 ml (9,0 g) de catalisador foi carregado no reator de leito fixo descrito. A aparência deste catalisador é de grânulos de sílica revestidos com açúcar branco, a mesma como o catalisador do Exemplo de controle 1,285 g de fenol e 530 g de DEC foram carregados no refervedor. O teste foi realizado nas seguintes condições:

A pressão da coluna superior: 19 a 21 psig (131 a 144 kPa manométrico)

Temperatura do refervedor: 345 - 347°F (173,89 a 175°C)

Temperatura da coluna de destilação: 270 - 285°F (132,22 a 140,56°C)

Taxa de recirculação: 66 a 67 ml/minuto

Pressão na parte superior do reator de leito fixo: 20 a 22 psig (138 a 151,7 kPa manométrico)

Pressão na parte inferior do reator de leito fixo: 19 a 22 psig (131 a 151,7 kPa manométrico)

Temperatura do reator de leito fixo: 332 a 337°F (166,67 a 169,44°C)

Vazão de nitrogênio ao refervedor: 60 ml/min

0 refluxo a partir do tambor de refluxo

Vazão de solução PhOH/DEC: 0,17 a 0,18 ml/minuto

Vazão de Btm: 0,18 a 0,19 ml/minuto

Durante a operação, o fluxo de DEC foi em cascata a um nível de líquido de 88% (escala arbitrária) para manter um nível de líquido constante. A operação foi realizada drenando-se continuamente a mistura de reação no refervedor, enquanto bombeia-se 40,4% em peso de solução de fenol em DEC em uma taxa constante de cerca de 0,19 ml/minuto. A operação continuou por 115 horas sem interrupção. A corrente superior foi composta de, na maioria, DEC, etanol e pequenas quantidades de fenol e EPC. As amostras foram retiradas do refervedor e a corrente superior para análise. O fenetol foi apenas o sub-produto na corrente de produto inferior a partir do refervedor. Os resultados são listados na Tabela 1.

Tabela 1

Horas em tempo de corrente	31	61	85	115
Conversão de fenol (m%)	17,8	20,8	17,7	11,9
Produtividade de EPC (m/h/kg)	0,771	0,869	0,754	0,502
Produtividade de DPC (m~/kg)	0,008	0,013	0,013	0,0092
Produtividade de Fenetol (m/h/kg)	0,0016	0,0018	0,0018	0,0017

Teste 6B

O desempenho do catalisador C preparado no Exemplo 3 foi testado quanto a transesterificação de DEC com fenol. 8,4 g (25 ml) catalisador C foi carregado no reator de leito fixo. 287 g de fenol e 530 g de DEC foram carregados no refervedor. O teste foi realizado nas seguintes condições:

A pressão da coluna superior: 17 - 19 psig (117,2 – 131 kPa manométrico)

Temperatura do refervedor: 345 a 348°F (173,89 a 175,56°C)

Temperatura da coluna de destilação: 270 a 285°F (132,22 a 140,56°C)

Taxa de recirculação: 66 a 67 ml/minuto

Pressão na parte superior do reator de leito fixo: 19 a 21 psig (131 a 144 kPa manométrico)

Pressão na parte inferior do reator de leito fixo: 19 a 22 psig (131 a 151,7 kPa manométrico)

Temperatura do reator de leito fixo: 331 a 335°F (166,11 a 168,33°C)

Vazão de nitrogênio ao refervedor: 60 ml/minuto

0 refluxo a partir do tambor de refluxo

vazão da solução de PhOH/DEC: 0,18 a 0,19 ml/minuto

vazão de Btm: 0,18 – 0,20 ml/minuto

Durante a operação, o fluxo de DEC foi em cascata a um nível de líquido de 88% (escala arbitrária) para manter um nível de líquido constante. A operação foi realizada drenando-se continuamente a mistura de reação no refervedor, enquanto bombeia-se 36,5% em peso de solução de fenol em DEC. O resultado das 234 horas de corrente no tempo é listado na Tabela 2. A corrente superior foi composta de, na maioria, DEC, etanol e pequenas quantidades de fenol e EPC. As amostras foram retiradas do refervedor e a corrente superior para análise. Fenetol foi apenas o sub-produto na corrente inferior do refervedor. O resultado desta operação na Tabela 2 indica claramente a desativação mais lenta e a atividade mais alta o que o catalisador A do Teste 6A.

O resultado desta operação na Tabela 2 indica claramente a desativação mais lenta e a atividade mais alta do catalisador C do que o catalisador A.

A operação continuou por 360 horas de tempo na corrente. A desativação do catalisador continuada foi observada. Em tempo de corrente de 360 horas, a operação do reator para a síntese de carbonato aromático foi determinada realizar a regeneração do catalisador. A regeneração do catalisador foi realizada a 340°F (171,11°C) e 230 psig (1585,8 kPa manométrico) pela despolimerização dos polímeros no catalisador circulando-

se etanol através do reator por 17 horas. Os produtos principais da reação de despolimerização com o etanol foram fenol, DEC e não identificado pelos produtos. a operação foi retomada com o catalisador regenerado. O resultado de teste do catalisador regenerado está listado na Tabela 3.

O resultado na Tabela 3 demonstra claramente que o catalisador pode ser regenerado realizando-se a despolimerização dos polímeros depositados no catalisador.

Tabela 2

Horas em tempo de corrente	33	56	94	160	216	234
conversão de fenol	23,5	38,5	34,7	31,9	29,1	25,0
produtividade de EPC	0,686	1,119	1,027	0,976	0,556	0,510
produtividade DPC	0,008	0,020	0,019	0,019	0,012	0,012
produtividade de fenetol	0,0018	0,0019	0,0014	0,011	0,0006	0,0006

Tabela 3

Horas em tempo de corrente:	360	regeneração catalisador	393	428
A pressão da coluna superior (psig): (1psig = 6,9 kPa manométrico)	18,2		19,5	18,1
Temperatura do refervedor (°C):	175		173,3	173,3
Temperatura da coluna de destilação (°C):	133,8-140,5		133,8-141,1	133,8 -140,5
Taxa de recirculação (ml/min):	65		66	67
Pressão na parte superior do reator (psig) (1psig = 6,9 kPa manométrico):	20		22,2	20,4
Pressão na parte inferior do reator (psig) (1psig = 6,9 kPa manométrico):	19,2		22,1	20
Temperatura do reator de leito fixo (°C):	165,5-165,5		165,5-166,1	166,1-165,5
vazão da solução de PhOH/DEC (ml/min):	0,18		0,18	0,18
vazão de Btm (mL/min):	0,16		0,18	0,18
conversão de fenol (m%):	17,5		23,4	27,2
Rendimento de EPC (m%):	16,47		22,8	26,2
Rendimento de DPC (m%):	0,95		0,610	1,017
seletividade de EPC (m%):	94,35		97,3	96,3
seletividade de DPC (m%):	5,44		2,60	3,73
Seletividade de fenetol (m%):	0,21		0,13	0,10
Produtividade de EPC (m/h/kg):	0,452		0,681	0,830
produtividade de DPC (m/h/kg):	0,013		0,009	0,016

REIVINDICAÇÕES

1. Processo da produção de carbonato de diarila, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) uma pluralidade de zonas de reação que compreende uma zona de reação primária e uma secundária;

(b) fornecer à dita zona de reação primária um carbonato de dialquila e um composto hidróxi aromático;

(c) manter uma zona de reação primária sob condições de fase dupla e de reação que contribui para a formação de carbonato de alquil arila;

(d) transesterificação do carbonato de dialquila com o composto hidróxi aromático na presença de um catalisador sólido selecionado do grupo que consiste dois a quatro elementos do Grupo IV, V e VI da Tabela Periódica suportados em material poroso que tem grupos hidroxila de superfície;

(e) recuperar um corrente de produto de fase dupla da zona de reação primária;

(f) separar a corrente de produto de fase dupla a partir de (e) para a recuperação de álcool alquílico vaporoso e carbonato de alquil arila líquido;

(g) manter uma zona de reação secundária sob condições de fase dupla e de reação condutora para a desproporcionalização de carbonato de alquil arila to carbonato de dialquila;

(h) desproporcionalização de carbonato de alquil arila na presença de um catalisador sólido selecionado do grupo que consiste dois a quatro elementos do Grupo IV, V e VI da Tabela Periódica em material poroso que tem, grupos hidroxila de superfície;

(i) recuperar um corrente de produto de fase dupla da zona de reação secundária e

(j) separar a corrente de produto de fase dupla de (i) para a

recuperação de um componente vaporoso que compreende carbonato de aril alquila e produto líquido que compreende carbonato de diarila.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o carbonato de dialquila é DEC, o composto hidróxi aromático é fenol, o carbonato de alquil arila é EPC e o carbonato de dialquila é DPC.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o carbonato de alquila é DEC, o carbonato de alquil arila é EPC e o composto hidróxi aromático é fenol.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que em (h) a razão em mol de fenol para DPC está na faixa de 0,05 a 10.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, o catalisador sólido de (d) é óxidos, hidróxidos, oxiidróxidos, alcóxidos ou misturas dos mesmos de elementos dos Grupos IV, V e VI.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o suporte compreende sílica tratada.

7. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que no catalisador sólido de (h) é óxidos, hidróxidos, oxiidróxidos, alcóxidos ou misturas dos mesmos de elementos dos Grupos IV, V e VI.

8. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que no catalisador sólido de (d) é selecionada do grupo que consiste de a alcóxido metálico e alcóxidos metálicos mistos do Grupo IV e V.

9. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que no catalisador sólido de (d) é TiO_2/Nb_2O_5 suportado em sílica tratada, a dita sílica tratada tendo menos do que 0,05% em peso de Na.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que no catalisador sólido de (h) estão óxidos, hidróxidos, oxiidróxidos, alcóxidos ou misturas dos mesmos de elementos dos Grupos IV, V e VI.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o suporte compreende sílica tratada.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que no catalisador sólido de (h) estão óxidos, hidróxidos, oxiidróxidos, alcóxidos ou misturas dos mesmos de elementos dos Grupos IV, V e VI.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que no catalisador sólido de (h) estão selecionados do grupo que consiste de um alcóxido metálico e alcóxidos metálicos mistos do Grupo IV e V.

14. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que, no catalisador sólido de (h) está TiO_2/Nb_2O_5 suportado em sílica tratada, a dita sílica tratada tendo menos do que 0,05% em peso de Na.

15. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que (h) é realizado na presença de um composto hidróxi aromático em uma razão total de composto hidróxi aromático ao DPC na faixa de 0,05:1 a 10:1.

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que (h) é realizado na presença de uma quantidade traço de água em uma quantidade de até 0,3% em peso.

17. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que (d) é realizado na presença de um composto hidróxi aromático em uma razão total de composto hidróxi aromático a DEC está acima de 0,2.

18. Método para reativar a composição sólida de catalisador

selecionado do grupo que consiste de óxidos, hidróxidos, oxiidróxidos ou alcóxidos de dois a quatro elementos do Grupo IV, V e VI da Tabela Periódica suportados em material poroso que tem grupos hidroxila de superfície, que foi desativado pelo polímero desativado no mesmo, caracterizado pelo fato de que compreende contactar o catalisador desativado com um fluido que compreende um composto contendo hidróxi em um solvente selecionado do grupo que consiste de benzeno, tolueno, xilenos, pentano, hexano, octano, decano, THF e misturas dos mesmos em uma temperatura na faixa de 250° a 600°F (121,11 a 315,56°C).

19. Método de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o composto contendo hidróxi é selecionado do Grupo selecionado de água, álcool, fenol e misturas dos mesmos.

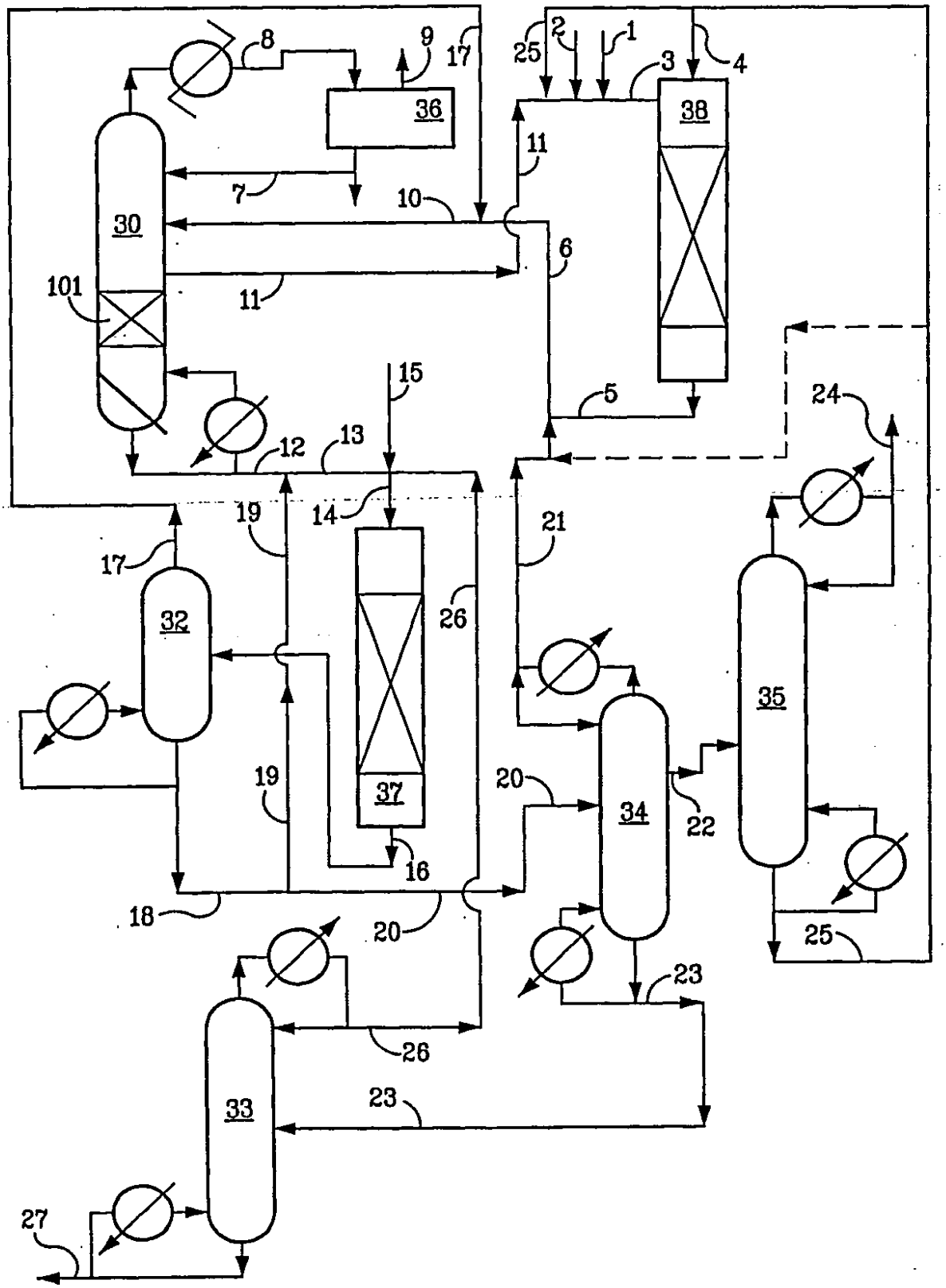
20. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito suporte tem os grupos hidroxila de superfície aumentados pelo tratamento com uma solução de base para a obtenção do número máximo de grupos hidroxila sem degradar a integridade física e a força do suporte.

21. Composição sólida de catalisador, caracterizada pelo fato de que é selecionada do grupo que consiste de óxidos, hidróxidos, oxiidróxidos e alcóxidos de dois a quatro elementos do Grupo IV, V e VI da Tabela Periódica suportados em material poroso que tem grupos hidroxila de superfície.

22. Composição sólida de catalisador de acordo com a reivindicação 21, caracterizada pelo fato de que o dito suporte foi submetido a um tratamento para aumentar o número de grupos hidroxila no mesmo.

23. Composição sólida de catalisador de acordo com a reivindicação 22, caracterizada pelo fato de que o dito tratamento compreende contactar o dito suporte com uma solução básica.

24. Composição sólida de catalisador de acordo com a reivindicação 23, caracterizada pelo fato de que o dito suporte compreende sílica.


8
9
17
25
2
1
3
4
36
38
11
7
10
30
6
101
11
15
5
24
12
13
14
19
21
17
26
32
35
19
37
20
34
22
16
18
20
25
23
26
33
23
27

RESUMO

"PROCESSO DA PRODUÇÃO DE CARBONATO DE DIARILA, MÉTODO PARA REATIVAR A COMPOSIÇÃO SÓLIDA DE CATALISADOR, E, COMPOSIÇÃO SÓLIDA DE CATALISADOR"

Um processo para a produção de vários carbonatos orgânicos realizando-se as reações de transesterificação e desproporcionalização em modo de fase de vapor/líquido duplo preferivelmente na presença de composição sólida de catalisador selecionada do grupo que consiste de óxidos, hidróxidos, oxiidróxidos ou alcóxidos de dois a quatro elementos do Grupo IV, V e VI da Tabela Periódica suportados em material poroso que tem grupos hidroxila de superfície e o método para reativar o catalisador desativado pela deposição do polímero contactando-se o catalisador desativado com uma solução de composto contendo hidróxi em um solvente, tal como benzeno ou THF.