



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

(21) **PI 0618783-8 A2**

(22) Data de Depósito: 30/08/2006
(43) Data da Publicação: 07/05/2013
(RPI 2209)



(51) *Int.Cl.:*
C07C 69/96

(54) **Título:** PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE CARBONATO DE DIARILA

(30) **Prioridade Unionista:** 17/11/2005 US 11/281.823

(73) **Titular(es):** CATALYTIC DISTILLATION TECHNOLOGIES

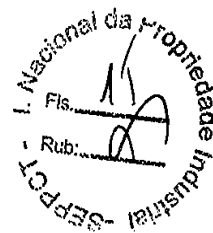
(72) **Inventor(es):** Abraham P. Gelbein, J. Yong Ryu

(74) **Procurador(es):** ORLANDO DE SOUZA

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006033882 de 30/08/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/061480de 31/05/2007

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE CARBONATO DE DIARILA. O carbonato de difenila é produzido a partir da reação do fenol com o carbonato de dietila, em uma série de reatores, sendo que cada um deles conectada em diferentes posições em uma coluna de destilação através de extração secundária e fluxos de retorno. A composição do material em uma coluna de destilação varia ao longo do comprimento da coluna, que é previsível sob um dado conjunto de condições de temperatura e pressão e, portanto, extraindo fluxos em diferentes estágios na coluna, permite ao reator receber o suprimento a partir de um estágio particular a ser operado sob condições que maximizem a reação desejada, enquanto permite que o produto não reagido ou o subproduto retorne à destilação e seja enviado a um estágio no reator (mediante o equilíbrio da reação) onde são tratados de modo favorável.



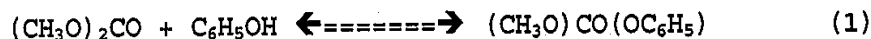
PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE CARBONATO DE DIARILA
ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a um processo para a
 5 produção de carbonatos de diarila, como carbonato de
 difenila. Mais particularmente, a invenção se refere a um
 processo destinado à produção de carbonatos de diarila em
 que uma série de reatores de leito fixo retira o suprimento
 de uma coluna de destilação em diferentes estágios de
 10 separação, e reconduzem o produto à coluna. Os reatores
 podem ser operados em diferentes condições daquelas
 inerentes à coluna de destilação a fim de otimizar a
 produção de carbonatos de diarila.

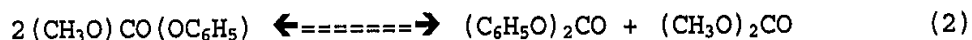
Técnica Relacionada

15 O carbonato de difenila é um intermediário valioso
 para a produção de policarbonato. Na atual prática
 comercial, o carbonato de difenila é produzido pela
 transesterificação com um álcool seguida do
 desproporcionamento usando carbonato de dimetila (DMC) e
 20 fenol. Os ditos processos estão revelados nas Patentes US
 n° 5.210.268; 6.197.918 e 6.262.210. A reação típica é:



DMC

MPC

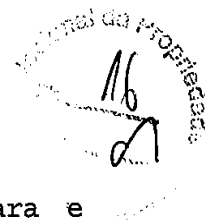


DPC

DMC

25

O carbonato de dimetila não convertido é recuperado
 como uma mistura com o co-produto metanol. O carbonato de
 dimetila é extraído da mistura e reciclado. Contudo, o
 carbonato de dimetila e o metanol formam um azeótropo.
 30 Portanto, a recuperação do carbonato de dimetila na mistura



envolve a quebra da mistura azeotrópica, que é cara e consome uma elevada quantidade de energia.

Até o momento, as conversões mais elevadas ao carbonato de fenil alquila e, portanto, ao carbonato de difenila foram atingidas por meio da reação em duas etapas, sendo que cada uma delas envolve a remoção contínua de componentes mais leves das misturas reagentes. Na primeira etapa, o álcool de alquila é o componente mais leve, e na segunda etapa, o carbonato de dialquila é o componente mais leve. Isto tem sido obtido por algumas formas de destilações reativas em que a reação na presença do catalisador é realizada com a separação simultânea de componentes por meio de destilação. Tais processos podem ser eficientes, desde que as taxas de reação sejam adequadas à faixa de temperatura determinada pelo equilíbrio vapor-líquido do sistema de destilação. A taxa de refluxo e a pressão podem ser ajustadas de modo a efetivar o perfil da temperatura da zona de reação e/ou o volume da reação pode ser aumentado. No entanto, as referidas alterações podem elevar o custo do processo.

A Patente US nº 6.093.842 abordou esta questão usando uma destilação reativa e um agente aprisionador que não forma um azeótropo com o carbonato de dialquila ou com o álcool de alquila. A titular afirma: "Enquanto o carbonato de dialquila usado como material de partida no método da invenção pode, em tese, ser um carbonato de dialquila, será preferível, na prática, usar um carbonato de dialquila com um pequeno grupo alquila, como, por exemplo, o carbonato de dimetila." No entanto, o metanol é a causa do problema azeotrópico, e a solução simplesmente altera o modo de



ruptura do azeótropo. A produção do carbonato de dimetila em primeiro lugar também envolve o mesmo problema, isto é, quebrar a mistura azeotrópica a fim de isolar o produto, o carbonato de dimetila, do fluxo do produto.

- 5 A presente invenção evita a formação de azeótropos no processo de transesterificação.

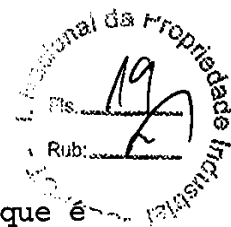
SUMÁRIO DA INVENÇÃO

- Sucintamente, a presente invenção é um processo de preparação de carbonatos de diarila pela reação do composto
- 10 aromático de hidroxila com o carbonato de dialquila em uma série de reatores de leito fixo, estando cada um deles conectado em posições distintas em uma coluna de destilação por meio de extração secundária, e fluxos de retorno que compreendem a etapa de suprimento da hidroxila aromática e
- 15 do carbonato de dialquila a uma zona de destilação dotada de diversos estágios, extraíndo o líquido que contém a hidroxila aromática e o carbonato de dialquila de um primeiro estágio até uma primeira zona de reação, a fim de promover o contato entre o líquido e um catalisador da
- 20 transesterificação sob condições propícias à transesterificação, reconduzindo um produto oriundo da primeira zona de reação até uma zona de destilação, extraíndo o líquido que contém o carbonato de alquilarila oriundo de um segundo estágio até uma segunda zona de
- 25 reação, a fim de entrar em contato com um catalisador de desproporcionamento sob condições propícias ao desproporcionamento, reconduzindo um produto oriundo de uma segunda zona de reação para uma zona de destilação, e separando o carbonato de diarila como fração inferior e o
- 30 álcool de alquila como fração superior. Em geral, os



reatores operam em diferentes condições de temperatura e pressão daquelas existentes na coluna de destilação, de modo que as bombas e os trocadores de calor podem estar presentes no reator para as malhas de circulação da destilação. A coluna de destilação contém estágios de separação acima do último reator na série e abaixo do primeiro reator na série. Fenol em excesso estequiométrico e carbonato de dialquila são fornecidos à face de entrada do reator conduzido até o fluxo extração secundária mais elevado da coluna de destilação. São fornecidos estágios de separação e de reação suficientes de modo que, essencialmente, 100% de conversão do carbonato de dialquila seja obtido com, essencialmente, o álcool produzido como produto destilado e, essencialmente, o carbonato de difenila com o fenol excedente produzido como produto da fração inferior. Os catalisadores usados nos reatores extração secundária são, de preferência, aqueles adequados à transesterificação e ao desproporcionamento. Assim, enquanto os fluxos de arraste são retirados ao longo da coluna de destilação, os fluxos retirados em direção à parte inferior da coluna contêm uma composição em transformação propícia à reação de desproporcionamento, enquanto a composição dos fluxos extração secundária na parte superior da coluna de destilação é propícia à transesterificação. De modo análogo, as zonas de reação ao longo da coluna alternam progressivamente da transesterificação para o desproporcionamento na medida em que deslocam para baixo, ao mesmo tempo em que a concentração de carbonato de difenila aumenta.

Uma vez que a composição do material na coluna de



destilação varia ao longo do comprimento da coluna, o que é previsível dado um conjunto de condições de temperatura e pressão, a extração de fluxos em diferentes estágios na coluna permite ao reator receber o suprimento oriundo de um estágio particular a ser operado sob condições que maximizam a reação desejada, enquanto permite que o suprimento não reagido, o produto intermediário ou o subproduto retornem à destilação para que sejam enviados a um estágio (pelo equilíbrio da destilação) no reator onde sejam tratados favoravelmente.

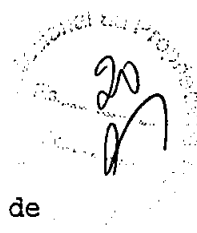
Os catalisadores sólidos preferenciais são misturas de catalisadores óxidos compostos por dois a quatro elementos diferentes do Grupo IV, V e VI da Tabela Periódica, de preferência Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, V, Bi e Si suportados sobre materiais porosos como sílica, que possuem grupos hidroxila de superfície. Os catalisadores alcóxidos metálicos mistos ou alcóxidos metálicos suportados dos alcóxidos metálicos do Grupo IV e V, como alcóxidos de titânio, alcóxidos de zircônio, alcóxidos de vanádio, alcóxidos de nióbio, $VO(OR)_3$ ou oligômeros de oxoalcóxido e similares constituem um grupo catalisador preferencial. O catalisador de transesterificação e o catalisador de desproporcionamento usados no presente processo podem ser iguais ou diferentes.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

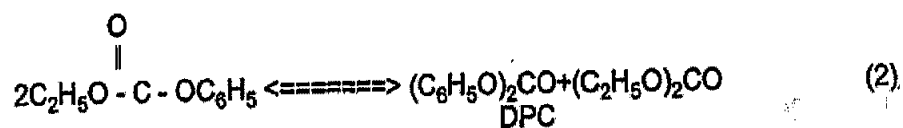
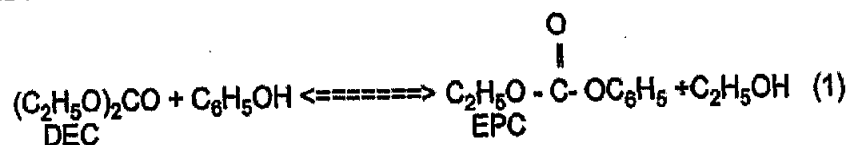
A figura é um diagrama de fluxo simplificado da modalidade preferencial da invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA MODALIDADE PREFERENCIAL

O carbonato de difenila é produzido em uma reação de duas etapas em que o fenol reage primeiro com o carbonato

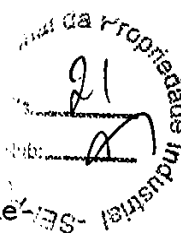


de dietila na presença de um catalisador de transesterificação para produzir um carbonato de fenila etila e etanol (1). Segue-se uma reação de desproporcionamento na segunda etapa em que o carbonato de feniletila é convertido em carbonato de difenila e carbonato de dietila (2). Os produtos da reação líquida são carbonato de difenila e etanol.



Tipicamente, o equilíbrio constante para a primeira reação é substancialmente inferior a um, enquanto para a segunda reação é um pouco maior do que um. A primeira etapa pode ser realizada com quantidades equimolares de fenol e carbonato de dietila ou em quantidade excedente de ambos. Em todos os casos as conversões do carbonato de feniletila e do carbonato de difenila são impraticavelmente baixas, a partir da perspectiva da recuperação do produto, em equilíbrio.

Os exemplos de carbonatos orgânicos produzidos pela presente invenção são DPC (carbonato de difenila), EPC (carbonato de feniletila), MPC (carbonato de fenilmetila), DEC (carbonato de dietil), DMC (carbonato de dimetila), carbonato de bis-(2-etilexil) e carbonatos mono-glicerídeos de ácidos graxos. A presente invenção é particularmente útil na produção de carbonato de difenila (DPC) derivado de DEC e fenol. Muito embora o DEC seja o carbonato de



dialquila preferencial para a produção de DPC, compreendendo-se que o processo também é útil para a produção de DPC usando DMC ou qualquer outro carbonato de alquila ou carbonato de arilalquila.

5 Em uma modalidade preferencial, o processo de produção do carbonato de diarila compreende:

(a) uma zona de destilação dotada de uma extremidade superior, uma extremidade inferior e uma diversidade de estágios de destilação dispostos ao longo da dita zona de
10 destilação;

(b) uma diversidade de zonas de reação dispostas ao longo da dita zona de destilação e associadas aos diferentes estágios de destilação;

(c) o suprimento do carbonato de dialquila e de um
15 composto hidroxila aromático para a dita zona de destilação;

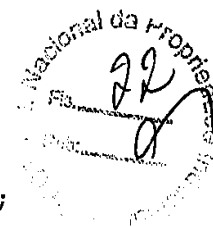
(d) extrair um fluxo que contém carbonato de dialquila e um composto hidroxila aromático de um primeiro estágio de destilação para uma primeira zona de reação;

20 (e) manter a dita primeira zona de reação sob condições de reação propícias à transesterificação do carbonato de dialquila e de um composto hidroxila aromático para produzir um carbonato de aril alquil;

(f) transesterificar o carbonato de dialquil com o
25 composto hidroxila aromático na presença de um catalisador a fim de formar um carbonato de aril alquil;

(g) reconduzir o fluxo do produto da dita primeira zona de reação para a dita zona de destilação;

(h) extrair um fluxo que compreende o carbonato de aril
30 alquil e um composto hidroxila aromático de um segundo



estágio de destilação para uma segunda zona de reação;

(i) manter a segunda zona de reação sob condições reativas propícias ao desproporcionamento do carbonato de aril alquil em carbonato de dialquil;

5 (j) o desproporcionamento do carbonato de alquil aril na presença de um catalisador para produzir carbonato de diaril;

(k) reconduzir um fluxo de produto da dita zona secundária de reação para a dita zona de destilação;

10 (l) remover o carbonato de diaril líquido e o álcool de alquil gasoso da zona de destilação.

O catalisador nos reatores pode ser homogêneo ou heterogêneo, contudo, os catalisadores homogêneos são difíceis de separar do produto da reação e precisam ser
15 recuperados, reciclados e receber reprocessamento, o que acrescenta um ciclo isolado ao processo. Os catalisadores heterogêneos são preferenciais. Os catalisadores sólidos adequados para a transesterificação e o desproporcionamento capazes de catalisar as reações descritas acima são
20 conhecidos, e incluem catalisadores alcóxidos metálicos suportados em um suporte poroso como a sílica.

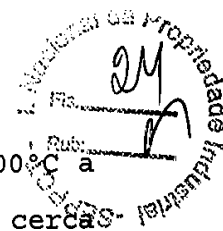
Os catalisadores homogêneos preferenciais são óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos e alcóxidos mistos suportados dos elementos dos Grupos IV, V e VI, os quais são depositados
25 em suportes porosos. Os catalisadores óxidos mistos podem ser combinações de dois, três ou quatro elementos escolhidos entre Mo, Nb, Ti, V, Zr, Bi e Si. Estes elementos são depositados nas formas de óxidos, hidróxidos ou oxihidróxidos sobre um suporte poroso, como sílica,
30 zircônio e titânia. Os suportes podem ser péletes,



grânulos, extrudados, esferas e similares em tamanhos que variam de cerca de 1 a cerca de 5 mm. A deposição pode ser executada em uma única etapa ou em etapas múltiplas. Os exemplos de catalisadores óxidos mistos são Nb_2O_5 - TiO_2 , V_2O_5 - TiO_2 , MoO_3 - TiO_2 , TiO_2 - ZrO_2 , Nb_2O_5 - V_2O_5 , 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 - Nb_2O_5 - ZrO_2 , TiO_2 - Nb_2O_5 - Bi_2O_3 , MoO_3 - V_2O_5 - TiO_2 , TiO_2 - Bi_2O_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_2O_5 - 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 realizados em uma única etapa ou em múltiplas etapas. Um, dois ou três componentes metálicos podem ser impregnados sobre um suporte poroso ou sobre um suporte de óxidos mistos preparado por co-precipitação. A impregnação pode ser executada em uma etapa ou em múltiplas etapas.

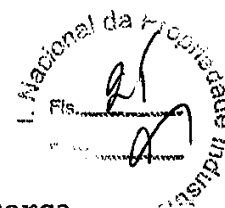
Os produtos de co-precipitação e de impregnação obtidos na forma de pó são submetidos a tratamento térmico adequado em temperaturas entre cerca de 150° a cerca de 600°C. Os materiais em pó são conformados em tamanho adequado, entre cerca de 1 mm a 5 mm para o reator de leito fixo. Os materiais conformados são calcinados em temperaturas de 200°C a cerca de 750°C, de preferência entre cerca de 250°C a cerca de 600°C no ar. Opcionalmente, um ou mais componentes metálicos podem ser depositados em um material conformado preparado pelo método de co-precipitação ou de impregnação, tanto na forma conformada



quanto na forma em pó, e em seguida calcinados de 200°C a
cerca de 750°C, de preferência entre cerca de 250°C a cerca
de 600°C no ar. A co-precipitação e a impregnação podem ser
conduzidas na fase aquosa ou na fase orgânica, como
5 hidrocarbonetos, éteres, cetonas, álcoois e misturas dessas
substâncias.

Quando a precipitação for realizada na fase orgânica,
os compostos organometálicos são preferencialmente usados.
Por exemplo, duas soluções diferentes de compostos
10 organometálicos distintos são adicionadas a um solvente
orgânico simultaneamente em agitação vigorosa sob condições
de precipitação em temperaturas adequadas. Às vezes é
necessário uma terceira solução durante a adição, ou após
promover o congelamento ou a precipitação. A água é um
15 exemplo de terceira solução, assim como solução aquosa
ácida ou básica em solvente orgânico adequado, como álcool,
éter, cetona, éster orgânico ou misturas dessas
substâncias. Outro método opcional é adicionar
simultaneamente uma primeira solução organometálica e uma
20 terceira solução à segunda solução organometálica com
agitação vigorosa. Se necessário, os precipitados são
envelhecidos à temperatura adequada de cerca de 25°C a
cerca de 200°C por 30 minutos a cerca de 30 horas em meio
adequado. Algumas vezes um produto co-precipitado em meio
25 aquoso é envelhecido em meio orgânico levemente básico ou
ácido ou neutro.

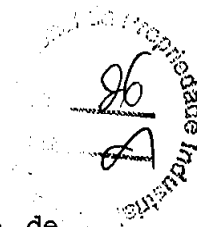
O meio de envelhecimento pode ou não conter uma menor
quantidade de água, dependendo da natureza do material a
ser envelhecido. O meio de envelhecimento poderia ser
30 levemente básico, levemente ácido ou neutro. O produto



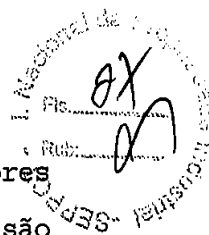
envelhecido é seco à temperatura de cerca de 100°C a cerca de 400°C, e em seguida calcinado à temperatura de cerca de 250°C a cerca de 750°C. Se necessário, a impregnação de um ou dois elementos em um suporte adequado é realizada usando
5 uma solução orgânica contendo um ou dois compostos organometálicos ou uma solução aquosa contendo um ou dois compostos. Opcionalmente, diferentes soluções podem ser empregadas para a execução de múltiplas impregnações.

No entanto, é possível optar por qualquer catalisador
10 heterogêneo revelado na técnica anterior, já que o catalisador é adequado para um reator de leito fixo para a operação de um reator comercial de grande porte. Os exemplos de catalisadores heterogêneos revelados na técnica anterior são óxido de titânio, TS-1, Ti-MCM-41, óxido de
15 molibdênio, óxido de vanádio, óxido de nióbio, óxido de chumbo e óxido misto de MgLa conforme apropriado, de preferência, e suportados na forma aqui descrita.

É importante que um suporte possua grupos hidroxila de superfície. A sílica é um suporte preferencial. A expressão
20 "suporte tratado" ou "sílica tratada" é entendida como um suporte dotado de uma população otimizada de grupos hidroxila de superfície para uma dada superfície de área para o preparo dos catalisadores aqui descritos. Dependendo de como a sílica é preparada, a sílica pode não ter um
25 número suficiente de grupos hidroxila de superfície em uma dada superfície de área. Para a dita sílica, a sílica é tratada para introduzir grupos adicionais de hidroxilas de superfície com uma solução de base aquosa. Em seguida é cuidadosamente lavada com água, seguida por calcinação a
30 temperatura que oscilam entre 280°C e 650°C, antes do uso.



Opcionalmente, é possível tentar reidratar um suporte de sílica comercialmente disponível. A sílica reidratada é calcinada a temperaturas de 280°C a 650°C de modo a otimizar a densidade populacional dos grupos hidroxila de superfície antes do uso. Portanto, o suporte de sílica preferencial usado para o preparo de um catalisador sólido é a "sílica tratada". Uma classe de suportes preferenciais, particularmente os suportes de sílica, são aqueles que sofreram o aumento dos grupos hidroxila de superfície por meio do tratamento com uma solução base, conforme descrito, a fim de obter o número máximo de grupos hidroxila sem degradar a integridade física e a resistência do suporte. Controlar o teor de sódio no suporte de sílica é bastante relevante para o preparo de carbonatos aromáticos como EPC e DPC, porque as impurezas básicas, como o óxido de um metal de álcali na sílica, causam reações colaterais indesejadas, e tendem a promover a instabilidade do catalisador. O metal de álcali sobre suporte de sílica causa instabilidade ao desempenho do catalisador e reações colaterais indesejáveis para a transesterificação e o desproporcionamento, o que induz à produção de carbonato de aril alquil e carbonato de diaril. O suporte preferencial de "sílica tratada" terá menos de cerca de 0,05% em peso de NA, de preferência, menos do que 0,03% em peso de Na. O tratamento com sílica junto de uma solução aquosa de metal de álcali produz o benefício adicional de expandir os poros. No entanto, a lixiviação demasiada da sílica do suporte de sílica durante o tratamento com uma solução de metal de álcali pode induzir à dificuldade de manutenção da integridade física e da resistência.



Outros catalisadores adequados são os catalisadores alcóxidos de metal ou alcóxidos metálicos mistos, que são preparados pela união de alcóxidos metálicos a materiais de suporte porosos através de uniões com pontes de oxigênio.

5 Os materiais de suporte poroso devem ter grupos hidroxila de superfície, que reagem com grupos alcóxi para a formação de uniões por pontes de oxigênio. O suporte preferencial é a sílica tratada, que tem menos de 0,05% em peso de Na, de preferência menos de cerca de 0,03% de Na. Otimizar a

10 população de grupos hidroxila de superfície sobre o suporte de sílica é de extrema importância na criação de sítios ativos de alcóxidos metálicos ancorados de forma estável e resistente, visto que calcinações em elevada temperatura

15 à superfície da sílica por meio das ligações da ponte M - O - Si. Maximizar o número de ligações por pontes de M - O - Si é altamente desejável.

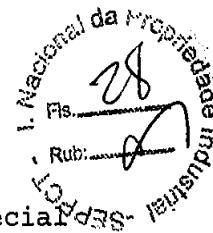
Assim, uma população otimizada de grupos hidroxila para uma dada superfície inclui o número máximo de grupos

20 hidroxila que pode ser obtido para uma dada superfície de área, dentro das restrições do teor de metal de álcali e da resistência do suporte, conforme descrito acima.

Os alcóxidos metálicos preferenciais são os alcóxidos metálicos do Grupo IV e V como os alcóxidos de titânio,

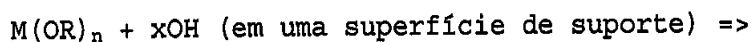
25 alcóxidos de zircônio, alcóxidos de vanádio, alcóxidos de nióbio e similares. Os alcóxidos metálicos do Grupo V incluem um alcóxido de valor inferior como o tetra-alcóxido e um oxitrialcóxido como $VO(OR)_3$ ou oligômeros de oxoalcóxido. Os exemplos de suportes preferenciais são

30 sílica, zircônio, titânia, sílica-titânia, sílica-alumina e



sílica-zircônia. Usar a sílica tratada é de especial importância para o preparo de catalisadores de alcóxidos metálicos suportados. Um catalisador alcóxido em um suporte pode ter um ou mais alcóxidos metálicos diferentes.

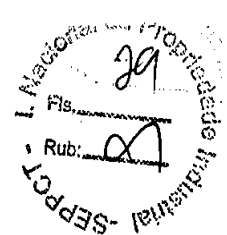
- 5 Os catalisadores alcóxidos metálicos heterogêneos são preparados por meio do contato de uma solução de alcóxido metálico ou de uma solução mista de dois alcóxidos metálicos diferentes com um suporte, como a sílica, em temperatura que varia entre cerca de $-6,7^{\circ}$ e $204,4^{\circ}\text{C}$, de preferência entre cerca de $4,4^{\circ}$ e cerca de $148,9^{\circ}\text{C}$. A
- 10 solução de alcóxido é preparada pela dissolução de um ou dois alcóxidos metálicos diferentes em um solvente. O solvente não deve interferir com a ponte de oxigênio formando qualquer tipo de reação. Os exemplos dos ditos
- 15 solventes são hidrocarbonetos, éteres, cetonas, álcoois e misturas dessas substâncias. Quando dois alcóxidos metálicos diferentes são suportados em um suporte, como alternativa, duas soluções de alcóxidos metálicos diferentes são preparadas e reagem com um suporte em
- 20 seqüência.



onde

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

- 25 O alcóxido de titânio suportado é um catalisador ácido. A atividade mais elevada do catalisador de alcóxido de titânio suportado sobre a sílica, quando comparada com o alcóxido de titânio no catalisador homogêneo, é atribuída à maior acidez do Ti^{+4} suportado. A acidez do catalisador
- 30 exerce um papel importante nas reações de



transesterificação e desproporcionamento catalisadas em meio ácido na produção de carbonatos aromáticos.

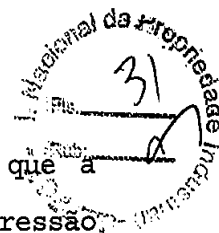
É possível preparar um catalisador de alcóxido metálico suportado *insitu* como um método adicional. Os reatores são carregados com um suporte tratado. Promove-se a circulação das soluções de alcóxidos metálicos através do reator em uma temperatura que oscila entre a temperatura ambiente e cerca de 204,4°C. Após a formação de um catalisador de alcóxido metálico, os solventes residuais são drenados dos reatores. Após a lavagem dos reatores com um solvente apropriado, como etanol, pentano ou tolueno, e como alternativa, o tratamento térmico dos catalisadores em fluxo de um gás inerte, como nitrogênio, à temperatura na faixa de 26,7° a cerca de 204,4°C, de preferência de cerca de 37,8° a cerca de 176,7°C, os catalisadores estão preparados para a transesterificação e o desproporcionamento. Para o preparo do catalisador de alcóxido metálico misto ou metálico suportado, é de suma importância usar um "suporte tratado". Um exemplo de um suporte tratado é a sílica tratada descrita acima. A expressão "suporte tratado" ou "sílica tratada" é entendida como um suporte dotado de uma população otimizada de grupos hidroxila de superfície para uma dada superfície de área para o preparo dos catalisadores aqui descritos.

A presente invenção suplanta os problemas anteriores desacoplando os requerimentos de reação dos requerimentos de destilação, ao mesmo tempo em que preserva o aspecto vantajoso da conversão elevada que pode ser obtida em um sistema de destilação-reação. Uma modalidade da invenção é apresentada na figura anexa que é um diagrama de fluxo



simplificado do processo. A reação é realizada em uma série de reatores de leito fixo conectados por meio de bombas, trocadores de calor e tubulações de entrada e saída para vários estágios de uma coluna de destilação de estágios múltiplos. Na modalidade apresentada, seis reatores 20, 30, 40, 50, 60 e 70 estão conectados a uma coluna de destilação 10 contendo vinte e oito estágios de separação, incluindo-se o reevaporador 80 (estágio 28) e o condensador parcial 90 (estágio 1). Todos os reatores contêm leitos de catalisador, segundo descrito, e estão conectados aos estágios 11 a 16 por meio das tubulações 105 a 116 que permitem o escoamento do líquido sobre os respectivos estágios a serem circulados através dos respectivos reatores. As condições de operação do reator que são impostas pelos requerimentos cinéticos da reação (temperatura, pressão e velocidade espacial horária mássica) são controladas de modo independente por trocadores de calor e bombas, os quais não são demonstrados. A disposição permite que as condições de temperatura e pressão sejam significativamente diferentes daquelas existentes na coluna de destilação. Muito embora as taxas do fluxo de arrasto possam assumir qualquer valor, é preferível que sejam comparáveis às taxas de fluxo interno da coluna de destilação.

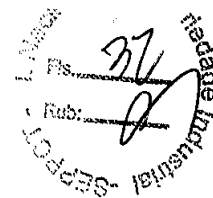
As condições operacionais e o projeto (figurando acima e abaixo dos estágios de arrasto, pressão de refluxo e pressão) da coluna de destilação 10 são impostas pelos requerimentos de separação do sistema reagente. Nesta modalidade, dez estágios são fornecidos acima e abaixo dos estágios de arrasto, o sistema condensador (condensador 90



e receptor 100) é um vapor-líquido parcial, sendo que a pressão do condensador é preservada abaixo da pressão atmosférica (cerca de 55,16 kPa), e a taxa de refluxo através da linha de escoamento 134 é de cerca de 7 (sendo o líquido total retirado por meio da linha de escoamento 132). O etanol é retirado por meio da linha de escoamento 133, sendo o vácuo mantido através da saída de vapor 135.

O fenol de abastecimento na linha de escoamento 101, o fenol de reciclagem na linha de escoamento 102 e o carbonato de dietila de abastecimento na linha de escoamento 103 são combinados na linha de escoamento 104, e fornecidos ao primeiro estágio de arraste da coluna 10. Conforme demonstrado no saldo de material contido na TABELA I abaixo, a proporção do suprimento recente de fenol/carbonato de dietil é de cerca de 2:1, conforme requerido pela estequiometria da reação, enquanto o fluxo de reciclagem acrescido do fluxo de suprimento recente apresenta uma proporção de fenol/carbonato de dietil de cerca de 4:1. A presença do fenol excedente no fluxo de suprimento ao reator é um parâmetro importante que afeta tanto o desempenho do catalisador, quanto a seletividade da reação.

Os fluxos 105, 111, 107, 113, 109 e 115 são os fluxos de arraste da coluna a partir dos estágios 11, 12, 13, 14 e 15, respectivamente, enquanto 106, 112, 108, 114, 110 e 116 são os respectivos fluxos de retorno. As condições discriminadas na TABELA para cada um dos fluxos estão na entrada (após os trocadores de calor e bombas apropriadas) e na saída de cada um dos reatores, respectivamente, enquanto as temperaturas do estágio são 155°C, 123,9°C,



139,4°C, 153,9°C, 161,1°C e 163,9°C. A temperatura de saída de todos os reatores é mantida a 165,6°C pelo aquecimento da alimentação por meio do trocador de calor (não apresentado) com uma quantidade apropriada de vapor de 1.137,6 kPa. As pressões de descarga das bombas (também não apresentadas) são suficientes para superar a queda de pressão através dos leitos do catalisador e das cabeças do fluxo.

Nas condições acima para operação dos reatores e da coluna, o produto líquido na fração superior das linhas de escoamento 133 é de cerca de 98 mol% de etanol e 2 mol% de carbonato de dietila (DEC), enquanto o produto da fração inferior na linha de escoamento 119 contém cerca de 35 mol% de carbonato de difenila (DPC), 63 mol% de fenol e 2% de carbonato de feniletila (EPC). Pequenas quantidades de éter de dietila, CO₂, fenetol e éter de difenila (DPE) também são produzidos. Uma porção da fração inferior é circulada através do reevaporador (80) através das linhas de escoamento 118 e 120.

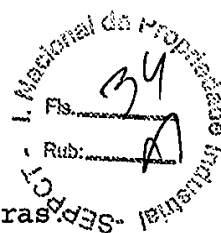
O carbonato de difenila é recuperado em um trem de recuperação e de separação isolado, familiar aos indivíduos versados na técnica. Em geral, o fenol isolado do produto é reciclado de volta para a coluna de destilação conforme citado acima.

Uma vez que o abastecimento de cada reator é determinado pela constituição do material na coluna de destilação no estágio onde o arraste para o reator é realizado, a localização do arraste determinará se o reator se destina à transesterificação ou ao desproporcionamento.

Os reatores associados com a porção superior da coluna de

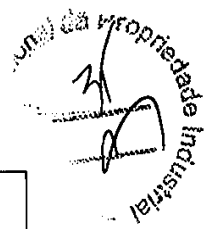
destilação terão suprido de modo adequado a transesterificação, e os associados com a porção superior da coluna serão adequados ao desproporcionamento. São selecionadas condições que maximizem a formação de transesterificação em algumas zonas reativas, em geral em direção à extremidade superior da zona de destilação, e o desproporcionamento em outras zonas reativas, em geral em direção à extremidade inferior da zona de destilação. A reação de transesterificação pode ser realizada à temperatura de 120° a 250°C, e o desproporcionamento à temperatura de 120° a 250°C, em pressão suficiente para conservar a mistura da reação na fase líquida, sendo a pressão de pelo menos 344,7 kPa para a reação de desproporcionamento, usando os catalisadores aqui descritos. A coluna de destilação será operada sob condições de temperatura e pressão, a fim de obter uma separação do produto carbonato de diarila da mistura da reação. As temperaturas atuais dependerão dos reagentes. Por exemplo, o perfil da destilação no sistema carbonato de dimetila/fenola não será idêntico ao do sistema carbonato de dietila/fenola.

Um catalisador adequado para uso nos reatores na presente invenção é um catalisador misto de óxido de titânio/nióbio suportado em sílica tratada. A sílica granular (40,56 g) é tratada com uma solução de hidróxido de sódio preparada pela dissolução de 8,059 NaOH em 226 g de água à temperatura ambiente por 7 minutos, sem agitação. A sílica tratada é lavada com água fria cuidadosamente e em seguida com água quente (cerca de 65°C) por diversas vezes para remover os traços de sódio ou sílica. A sílica tratada



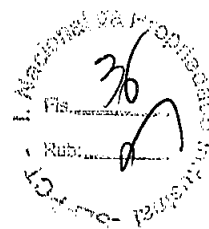
é seca a 150°C por 2 horas e calcinada a 325°C por 2 horas.

Esta sílica calcinada contém 300 ppm de Na por peso. Uma solução de alcóxido de nióbio foi elaborada pela dissolução de 0,884 g de $\text{Nb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_5$ em 80 ml de tolueno. 8,46 g de sílica tratada são refluídas na solução acima de butóxido de nióbio por 3 horas em um frasco com um condensador refrigerado a água. Após a refrigeração, o excesso de solução foi drenado do frasco. Uma mistura de água-metanol é preparada misturando 0,645 g de água com 90 ml de metanol. Esta mistura metanol-água é colocada no frasco e o conteúdo do frasco é novamente refluído. Após uma hora de refluxo, o excesso de solução no frasco é drenado. Uma solução de tetrabutóxido de titânio, preparada por meio da dissolução de 3,67g de butóxido de titânio em 80 ml de tolueno, é colocada no frasco e o conteúdo do frasco é refluído por 1 hora e 45 minutos. O excesso de tolueno no frasco é destilado do frasco. O material no frasco é recuperado a partir do frasco e submetido à secagem à 120°C em um forno a vácuo por 1 hora. A sílica seca é calcinada a 500°C por 2 horas.



TABELA

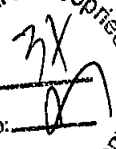
	101	102	103	104	105	106
Temperatura C (F)	175 (347)	93,33 (200)	93,33 (200)	124,44 (256)	173,33 (344)	165,55 (330)
Pressão atm (psi)	1,356 (20)	1,02 (15)	2,04 (30)	1,02 (15)	3,26 (48.0)	3,40 (50.0)
Fluxo mole kmol/h (lbmol/h)	85,95 (189.5)	96,16 (212.0)	49,53 (109.2)	231,65 (510.7)	506,30 (1116.2)	506,30 (1116.2)
Fluxo da massa (total) k/h (lb/h)	8241 (18169)	9050 (19952)	5851 (12900)	23142 (51021)	54431 (120000)	54431,5 (120001)
Fluxo da massa (vapor) k/h (lb/h)						
Fluxo da massa (líquida) k/h (lb/h)	8241 (18169)	9050 (19952)	5851 (12900)	23142 (51021)	54431 (120000)	54431,5 (120001)
Fluxo do volume (total) L/min (cuf/h)	144,9 (307)	148,2 (314)	109,5 (232)	408,7 (866)	906 (1920)	878,7 (1862)
Fluxo do volume (vapor)						
Fluxo do volume (líquido) L/min (cuf/h)	144,9 (307)	148,2 (314)	109,5 (232)	408,7 (866)	906 (1920)	878,7 (1862)
Entalpia M cal/s (MBtu/h)	-762,9 (-10.9)	-902,9 (-12.9)	-2197,9 (-31.4)	-3877,9 (-55.4)	-6277,9 (-89.4)	-6278,9 (-89.7)
Fluxo mole lbmol/h						
PHENOL	184,61	212,00	0,00	396,61	848,35	811,38
DBC	0,00	0,00	109,20	109,20	85,00	69,22
EPC	4,61	0,00	0,00	4,61	23,52	18,12
DPC	0,00	0,00	0,00	0,00	79,82	101,01
FENETOL	0,24	0,00	0,00	0,24	71,56	71,56
ETANOL	0,00	0,00	0,00	0,00	7,94	44,91
DPE	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011	0,011



CO ₂	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001
DEE	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0	0	0
Frac Mole								
FENOL	0,974	1	0	0	0,974	0,76	0,76	0,727
DEC	0	0	1	1	1	0,076	0,076	0,062
EPC	0,024	0	0	0	0,024	0,021	0,021	0,016
DPC	0	0	0	0	0	0,072	0,072	0,09
FENETOL	0,001	0	0	0	0,001	0,064	0,064	0,064
ETANOL	0	0	0	0	0	0,007	0,007	0,04
DPE	0	0	0	0	0	0	0	0
CO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
DEE	0	0	0	0	0	0	0	0

TABELA (continuação)

	107	108	109	110	111	112
Temperatura C (F)	171,11 (340)	165,55 (330)	168,33 (335)	165,55 (330)	171,11 (340)	165,55 (330)
Pressão atm (psi)	3,26 (48.0)	3,40 (50.0)	3,26 (48)	3,40 (50)	3,26 (48.0)	3,40 (50.0)
Fluxo mole kmol/h (lbmol/h)	465,25 (1025.7)	465,25 (1025.7)	423,15 (932.9)	423,61 (933.9)	574,15 (1265.8)	574,38 (1266.3)
Fluxo da massa (total) k/h (lb/h)	49895 (110000)	49895 (110000)	49895 (110000)	45359 (100000)	63502 (140000)	63502 (140000)
Fluxo da massa (vapor) k/h (lb/h)						
Fluxo da massa (líquida) k/h (lb/h)	49895 (110000)	49895 (110000)	49895 (110000)	45359 (100000)	63502 (140000)	63502 (140000)
Fluxo do volume (total) L/min (cuf/h)	808,9 (1714)	793,8 (1682)	725,8 (1538)	719,7 (1525)	1260,5 (2671)	1221,4 (2588)
Fluxo do volume (vapor)						
Fluxo do volume (líquido) L/min (cuf/h)	808,9 (1714)	793,8 (1682)	725,8 (1538)	719,7 (1525)	1260,5 (2671)	1221,4 (2588)
Entalpia M cal/s (MBtu/h)	-4864,9 (-69.5)	-4878,9 (-69.7)	-4178,9 (-59.7)	-4185,9 (-59.8)	-17842,7 (-254.9)	-17856,7 (-255.1)
Fluxo mole lbmol/h						
PHENOL	837,16	816,98	782,71	772,60	375,97	329,50
DEC	22,91	15,83	5,81	3,47	802,80	772,87
EPC	14,57	8,55	9,28	3,84	20,21	32,61
DPC	85,24	98,34	82,89	89,66	12,23	29,27
FENETOL	62,81	62,81	50,48	50,48	16,90	16,90
ETANOL	2,90	23,08	0,83	10,94	37,69	84,16
DPE	0,104	0,104	0,872	1,872	0	0

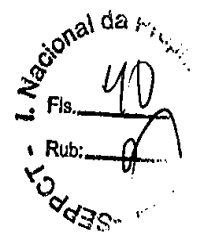
I. Nacional da Propriedade
 Fis. 3X
 Pub: 
 1. Nacional da Propriedade

CO ₂		0,001	0,001	0,000	1,000	0,003	0,503
DEE		0	0	0,000	0,000	0,005	0,505
Frac Mole							
FENOL		0,816	0,797	0,839	0,827	0,297	0,26
DEC		0,022	0,015	0,006	0,004	0,634	0,61
EPC		0,014	0,008	0,01	0,003	0,016	0,026
DPC		0,083	0,096	0,089	0,096	0,01	0,023
FENETOL		0,061	0,061	0,054	0,054	0,013	0,013
ETANOL		0,003	0,023	0,001	0,012	0,03	0,066
DPE		0	0	0	0	0	0
CO ₂		0	0	0,001	0,002	0	0
DEE		0	0	0	0,001	0	0

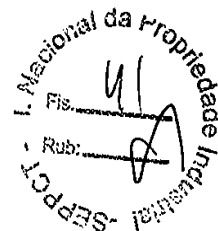
TABELA (continuação)

	113	114	115	116	119	133
Temperatura C (F)	175 (347)	165,55 (330)	178,88 (354)	165,55 (330)	179,44 (355)	45,55 (114)
Pressão atm (psi)	3,26 (48.0)	3,40 (50.0)	3,26 (48.0)	3,40 (50.0)	0,61 (9)	0,54 (8)
Fluxo mole kmol/h (lbmol/h)	538,18 (1186.5)	538,64 (1187.5)	502,94 (1108.8)	502,94 (1108.8)	135,71 (299.2)	96,93 (213.7)
Fluxo da massa (total) k/h (lb/h)	58967 (130000)	58967 (130000)	54431 (120000)	54431 (120000)	18646 (41108)	4558 (10050)
Fluxo da massa (vapor) k/h (lb/h)						
Fluxo da massa (líquida) k/h (lb/h)	58967 (130000)	58967 (130000)	54431 (120000)	54431 (120000)	18646 (41108)	4558 (10050)
Fluxo do volume (total) L/min (cuft/h)	1110,5 (2353)	1067,5 (2262)	959,4 (2033)	917 (1943)	208,1 (441)	97,2 (206)
Fluxo do volume (vapor)						
Fluxo do volume (líquido) L/min (cuft/h)	1110,5 (2353)	1067,5 (2262)	959,4 (2033)	917 (1943)	208,1 (441)	97,2 (206)
Entalpia M cal/s (MBtu/h)	-13348,7 (-190.7)	-13390,7 (-191.3)	-8609,8 (-123.0)	-8672,8 (-123.9)	-1735,9 (-24.8)	-1805,9 (-25.8)
Fluxo mole lbmol/h						
PHENOL	527,93	478,67	703,07	654,85	188,31	0,00
DEC	526,69	498,98	240,43	216,78	0,00	2,71
EPC	29,41	34,57	29,71	28,80	4,64	0,00
DPC	32,44	53,99	56,87	81,44	104,20	0,00
FENETOL	39,86	40,86	61,52	61,52	1,01	0,00
ETANOL	30,17	79,43	17,22	65,44	0,00	209,85
DPE	0	0	0,001	0,001	1,000	0,000

Fls. 39
Rub: 1. Nacional da Propriedade



CO ₂		0,002	1,002	0,002	0,002	0,000	0,668
DEE		0	0	0	0	0,000	0,444
Frac Mole							
FENOL		0,445	0,403	0,634	0,591	0,629	0
DEC		0,444	0,42	0,217	0,196	0	0,013
EPC		0,025	0,029	0,027	0,026	0,016	0
DPC		0,027	0,045	0,051	0,073	0,348	0
FENETOL		0,034	0,034	0,055	0,055	0,003	0
ETANOL		0,025	0,067	0,016	0,059	0	0,982
DPE		0	0	0	0	0	0
CO ₂		0	0,001	0	0	0,003	0
DEE		0	0	0	0	0	0,003

**REIVINDICAÇÕES**

1. Processo para a produção de carbonato de diarila

CARACTERIZADO pelo fato de compreender etapas de suprimento do carbonato de dialquila e de hidroxila aromático a uma
5 zona de destilação dotada de inúmeros estágios, retirando o líquido que contém o carbonato de dialquila e de hidroxila aromático da primeira zona de destilação até a primeira zona de reação a fim de promover o contato do líquido com o catalisador de transesterificação sob condições propícias à
10 transesterificação, reconduzindo o produto da primeira zona de reação até a zona de destilação, extraíndo o líquido que contém o carbonato de alquilarila do segundo estágio de destilação, que se situa abaixo do primeiro estágio de destilação, até a segunda zona de reação, a fim de promover
15 o contato do líquido com o catalisador de desproporcionamento sob condições propícias ao desproporcionamento, reconduzindo o produto da segunda zona de reação para a zona de destilação, e separando o carbonato de diarila como fração inferior e o álcool de alquila como fração superior.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato de que cada uma das zonas de reação é operada em condições independentes da zona de destilação.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato de que a zona de destilação inclui
25 zonas de separação posicionadas acima e abaixo dos estágios de destilação, de onde o líquido é retirado, e o dito carbonato de dialquila e de hidroxila aromática são fornecidos ao estágio de destilação mais elevado, do qual o
30 líquido é retirado.



4. Processo, de acordo com a reivindicação
CARACTERIZADO pelo fato de que a hidroxila aromática é um
fenol e o carbonato de dialquila é o carbonato de dietila.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 5,
CARACTERIZADO pelo fato de que a proporção de fenol em
relação ao carbonato de dietila no suprimento é de cerca de
2:1, e a proporção total do fenol em relação ao carbonato
de dietila é de cerca de 4:1.

6. Processo de produção de carbonato de diarila
CARACTERIZADO pelo fato de compreender:

(a) uma zona de destilação com uma extremidade
superior, uma extremidade inferior e diversos estágios de
destilação dispostos ao longo da dita zona de destilação;

(b) diversas zonas de reação dispostas ao longo
da dita zona de destilação e associadas com diferentes
estágios de destilação;

(c) o suprimento de carbonato de dialquila e de
um composto de hidroxila aromática à dita zona de
destilação;

(d) extrair um fluxo que contém carbonato de
dialquil e um composto de hidroxila aromática do primeiro
estágio de destilação até a primeira zona de reação;

(e) manter a dita primeira zona de reação sob
condições reativas propícias à transesterificação do
carbonato de dialquil, e um composto de hidroxila aromática
a fim de produzir carbonato de arilalquila;

(f) transesterificar o carbonato de dialquila
com o composto de hidroxila aromática na presença do
catalisador a fim de formar o carbonato de arilalquila;

(g) reconduzir um fluxo do produto oriundo da



dita primeira zona de reação à dita zona de destilação;

(h) extrair um fluxo que contém carbonato de arilalquila e um composto de hidroxila aromática do segundo estágio de destilação até a segunda zona de reação;

5 (i) manter a segunda zona de reação sob condições reativas propícias à transesterificação do carbonato de arilalquila a carbonato de dialquila;

(j) desproporcionar o carbonato de arilalquila na presença de um catalisador com o objetivo de produzir
10 carbonato de diarila;

(k) reconduzir o fluxo do produto da zona secundária de reação à dita zona de destilação;

(l) remover o álcool de alquila gasoso e o carbonato de diarila líquido da zona de destilação.

15 7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, CARACTERIZADO pelo fato de compreender estágios de destilação sucessivos e zonas de reação sucessivas associadas aos estágios de destilação entre a extremidade superior e a extremidade inferior da zona de destilação.

20 8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, CARACTERIZADO pelo fato de compreender diversas zonas de reação primárias e diversas zonas de reação secundárias.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 6, CARACTERIZADO pelo fato de que o carbonato de dialquil
25 contém carbonato de dietil e um composto aromático de hidroxila que inclui fenol.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 6, CARACTERIZADO pelo fato de que o dito catalisador de transesterificação é uma composição catalisadora sólida
30 selecionada a partir de um grupo que consiste de óxidos,

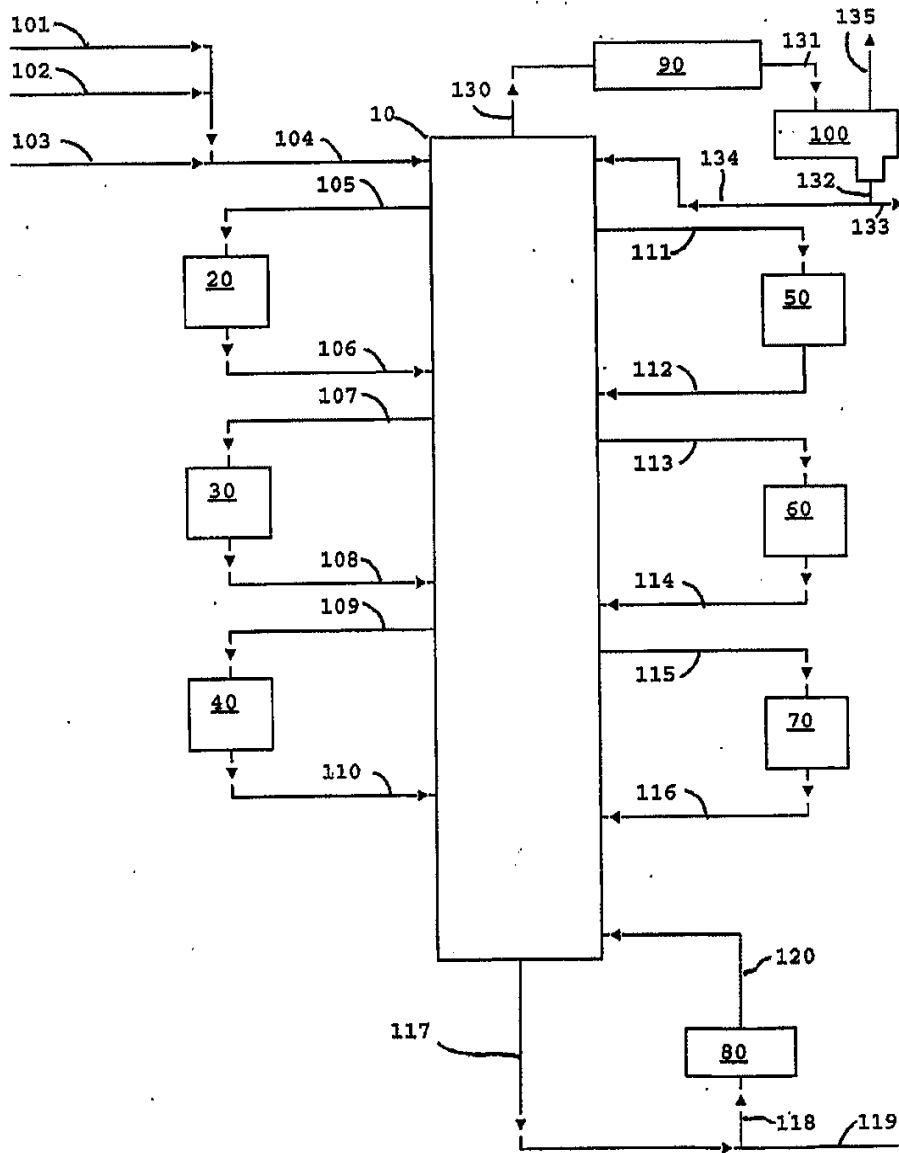


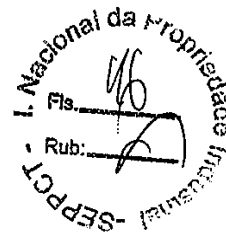
hidróxidos, oxihidróxidos ou alcóxidos de dois a quatro elementos do Grupo IV, V e VI da Tabela Periódica suportados sobre material poroso que têm grupos hidroxila de superfície.

5 11. Processo, de acordo com a reivindicação 6, CARACTERIZADO pelo fato de que o dito catalisador de transesterificação é uma composição catalisadora sólida selecionado a partir de um grupo que consiste de óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos ou alcóxidos de dois a quatro
10 elementos do Grupo IV, V e VI da Tabela Periódica suportados sobre material poroso que possui grupos hidroxila de superfície.

 12. Processo, de acordo com a reivindicação 6, CARACTERIZADO pelo fato de que a dita zona de reação
15 primária estar na direção da extremidade superior da dita zona de reação.

 13. Processo, de acordo com a reivindicação 6, CARACTERIZADO pelo fato de que a dita zona de reação secundária estar em direção da extremidade inferior da dita
20 zona de reação.





PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE CARBONATO DE DIARILA

O carbonato de difenila é produzido a partir da reação do fenol com o carbonato de dietila, em uma série de reatores, sendo que cada um deles está conectado em diferentes posições em uma coluna de destilação através de extração secundária e fluxos de retorno. A composição do material em uma coluna de destilação varia ao longo do comprimento da coluna, que é previsível sob um dado conjunto de condições de temperatura e pressão e, portanto, extraindo fluxos em diferentes estágios na coluna, permite ao reator receber o suprimento a partir de um estágio particular a ser operado sob condições que maximizem a reação desejada, enquanto permite que o produto não reagido ou o subproduto retorne à destilação e seja enviado a um estágio no reator (mediante o equilíbrio da reação) onde são tratados de modo favorável.