

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 916 720**

51 Int. Cl.:

C07C 68/06 (2010.01)
B01J 31/02 (2006.01)
B01J 31/06 (2006.01)
C07C 68/08 (2006.01)
C07C 69/96 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.02.2011** **PCT/JP2011/054018**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2011** **WO11105442**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2011** **E 11747402 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2022** **EP 2540697**

54 Título: **Método para producir carbonato de diarilo**

30 Prioridad:

23.02.2010 JP 2010037930
23.02.2010 JP 2010037928

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.07.2022

73 Titular/es:

ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)
1-1-2 Yurakucho, Chiyoda-ku
Tokyo 100-0006, JP

72 Inventor/es:

NISHIYAMA, BUDIANTO y
MIYAKE, NOBUHISA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 916 720 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para producir carbonato de diarilo

5 **Campo técnico**

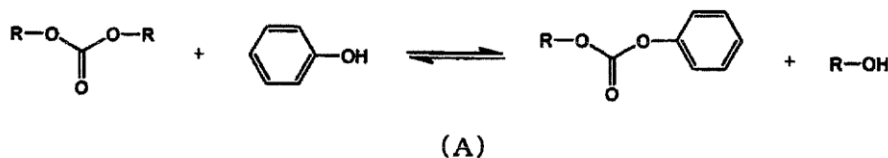
La presente invención se refiere a un método para producir carbonatos de diarilo.

10 **Antecedentes de la técnica**

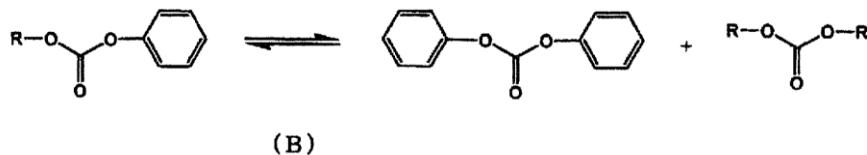
Los carbonatos de diarilo son útiles como materias primas para la producción industrial de policarbonatos que son plásticos de ingeniería. Por lo tanto, son importantes las técnicas para producir de manera estable carbonatos de diarilo con alta eficiencia.

15 Se conoce un método para someter un carbonato de dialquilo y un compuesto monohidroxiaromático (por ejemplo, un fenol) a una reacción de transesterificación dada por la siguiente fórmula (A) para obtener un carbonato de alquilarilo, y a continuación realizar una reacción de dismutación dada por la siguiente fórmula (B), usando este carbonato de alquilarilo, para obtener un carbonato de diarilo como un método para producir un carbonato de diarilo. Las fórmulas (A) y (B) son las siguientes:

[Fórmula 1]



[Fórmula 2]



25 en donde R representa un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo alifático alicíclico que tiene de 5 a 12 átomos de carbono.

30 Sin embargo, la reacción de transesterificación dada por la fórmula (A) anterior y la reacción de dismutación dada por la fórmula (B) anterior son ambas reacciones de equilibrio y tienen una velocidad de reacción lenta. Particularmente, un problema de la reacción de transesterificación es que el equilibrio está sesgado hacia el sistema original y, por lo tanto, la eficiencia de la reacción es baja.

35 En vista de dichos problemas, se han realizado estudios sobre catalizadores para mejorar la velocidad de reacción en la reacción de transesterificación dada por la fórmula (A) anterior, y la reacción de dismutación dada por la fórmula (B) anterior.

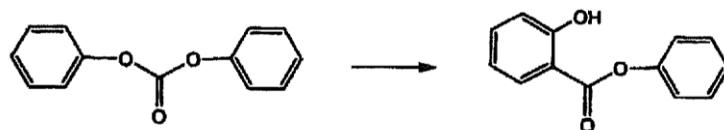
40 Como dichos catalizadores, se han propuesto, por ejemplo, compuestos de titanio (por ejemplo, véase el Documento de patente 1 y 2, y el Documento no perteneciente a patente 1), compuestos de estaño orgánico (por ejemplo, véase el Documento de patente 3, y el Documento no perteneciente a patente 2), compuestos básicos que contienen nitrógeno (por ejemplo, véase el Documento de patente 4), y compuestos de samario (por ejemplo, véase el Documento no perteneciente a patente 3).

45 Además, también se han propuesto métodos para la producción continua de carbonatos de diarilo. Los ejemplos de los métodos incluyen un método de producción continua para separar un producto de una mezcla que comprende un catalizador y el producto por destilación y hacer circular el residuo de destilación, incluido el componente del catalizador, en la etapa de reacción para usar eficazmente el componente de catalizador (por ejemplo, véase el Documento de patente 5 y 6). En el método de producción continua, es posible eliminar parte del residuo de destilación, incluido el componente de catalizador difundido, y suministrar apropiadamente un nuevo componente de catalizador, según se requiera, con el fin de evitar la acumulación del subproducto.

Se sabe que en la reacción de transesterificación dada por la fórmula (A) anterior, y la reacción de dismutación dada por la fórmula (B) anterior, se produce una reacción secundaria, además de la reacción en la que se elimina el carbonato de diarilo objetivo.

- 5 Los ejemplos de la reacción secundaria incluyen una reacción de transposición de Fries como se indica en la siguiente fórmula (C). Para separar un éster de salicilato producido por la reacción de transposición de Fries, es esencial la purificación del producto objetivo final. La fórmula (C) es la siguiente:

[Fórmula 3]



(C)

10

La separación y la purificación del subproducto y el producto principal objetivo pueden ser difíciles, y hasta ahora se han propuesto técnicas de purificación para separar el subproducto (por ejemplo, véase el Documento de patente 7).

15

Además, cuando la separación y la purificación del subproducto y el producto principal se realiza en condiciones de alta temperatura (por ejemplo, 200 °C o más), la función del catalizador puede disminuir por pirólisis y similares. Se realizan propuestas técnicas de métodos para suprimir tal disminución de la función del catalizador (por ejemplo, véase el Documento de patente 8).

20

El catalizador usado en las reacciones dadas por las fórmulas (A) y (B) anteriores es sólido o líquido, y también hay informes sobre métodos para alimentar el catalizador.

25

Los ejemplos de los métodos de alimentación incluyen un método para suministrar un catalizador que tiene un resto alquilo similar a un resto alquilo en un carbonato de dialquilo usado como materia prima (por ejemplo, véase el Documento de patente 9). De acuerdo con el método de alimentación, se puede evitar la mezcla del subproducto de un alcohol alquílico como subproducto del catalizador.

30

Otros ejemplos incluyen un método para suministrar continuamente un carbonato de dialquilo, un compuesto hidroxiaromático y un catalizador a un reactor, eliminar continuamente un alcohol como subproducto de una columna de destilación adjunta al reactor, y eliminar adicionalmente carbonatos aromáticos que incluyen un carbonato de alquilarilo, un carbonato de diarilo o una mezcla de los mismos del reactor (por ejemplo, véase el Documento de patente 10), y un método para separar la posición de alimentación del carbonato de dialquilo y el compuesto hidroxiaromático y la posición de alimentación del catalizador (por ejemplo, véase el Documento de patente 11). De acuerdo con estos métodos, se suprime la precipitación del catalizador debido a un funcionamiento prolongado y se puede evitar la obstrucción.

35

El catalizador usado en las reacciones dadas por las fórmulas (A) y (B) anteriores se encuentra normalmente en un estado disuelto en una solución de reacción en las condiciones de reacción. El catalizador tiene un punto de ebullición más alto que el de los carbonatos aromáticos y, por lo tanto, para obtener un carbonato aromático de alta pureza a partir de una solución de producto de reacción, primero es necesario eliminar un componente de bajo punto de ebullición de la solución de producto de reacción y a continuación separar un carbonato de diarilo de un componente de alto punto de ebullición del catalizador para purificar el carbonato de diarilo. Se sabe que en este momento, el catalizador puede recuperarse como un componente de alto punto de ebullición y reciclarse, y puede eliminarse parte del componente desactivado (por ejemplo, véase el Documento de patente 8). También se conoce un método para separar un catalizador usando un catalizador que tiene un punto de ebullición bajo, tal como una alquilamina (por ejemplo, véase el Documento de patente 12).

45

El documento WO2006/068053 A1 desvela la producción de carbonatos de diarilo mediante transesterificación y dismutación, con el mismo reciclaje de materiales de alto punto de ebullición que comprenden el catalizador metálico y, entre otros, subproductos de transposición de Fries, tales como los compuestos (B).

50

Lista de documentos de la técnica anterior

Documento de patente

55

Documento de patente 1: Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 8-259505

Documento de patente 2: Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 2000-191596

Documento de patente 3: Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 8-259504

Documento de patente 4: Patente Japonesa N.º 3528997

Documento de patente 5: Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 9-59224

Documento de patente 6: Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 9-110805

Documento de patente 7: Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 9-194437

Documento de patente 8: Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 9-169704

Documento de patente 9: Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 2000-72721

Documento de patente 10: Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 6-157410

Documento de patente 11: Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 2004-307400

Documento de patente 12: Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 2003-238487

Documento no perteneciente a patente

Documento no perteneciente a patente 1: Catalysis Communications, 8 (2007), 355-358

Documento no perteneciente a patente 2: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 246 (2006), 200-205

Documento no perteneciente a patente 3: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 259 (2006), 292-295

Sumario de la invención

Problemas a resolver por la invención

Sin embargo, la disminución de la función del catalizador sólo se determina por una disminución de la concentración del producto analizando la concentración del carbonato de diarilo y el carbonato de diarilo que son productos, con el transcurso de un tiempo fijo de operación. Por lo tanto, debido a las fluctuaciones en las condiciones operativas y similares, puede producirse una disminución en la productividad, aunque la causa no está clara.

El efecto del compuesto producido por la reacción secundaria sobre el catalizador aún no se ha aclarado suficientemente.

Además, en la producción industrial de carbonatos de diarilo, la obstrucción del aparato de reacción con el catalizador es un problema muy importante. Cuando el aparato de reacción está obstruido con el catalizador, puede ser necesario detener por completo la producción del carbonato de diarilo y realizar la revisión general del reactor, la columna de destilación, los conductos y similares, y un problema es que se refiere mucho tiempo, esfuerzo y coste. Los métodos para suministrar el catalizador de acuerdo con la técnica convencional descritos anteriormente no han conducido a una solución suficiente de tal problema.

En dichas circunstancias, ha aumentado la demanda del desarrollo de técnicas para producir de manera estable carbonatos de diarilo con alta eficiencia durante mucho tiempo.

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es aclarar el efecto de un subproducto producido en un catalizador en la producción del carbonato de diarilo para proporcionar un método para producir un carbonato de diarilo de manera estable y eficiente en el que se suprima una disminución de la función del catalizador, y se suministre de manera estable un catalizador sin que el aparato de reacción se obstruya con el catalizador.

Medios para resolver los problemas

En vista de los problemas descritos anteriormente, los presentes inventores han estudiado diligentemente métodos para producir carbonatos de diarilo. Como resultado, se ha aclarado que en un estado en el que una cantidad particular de un subproducto particular coexiste con una composición de catalizador que contiene metal, la productividad de un carbonato de diarilo es estable, y se ha aclarado además que usando una composición particular en una etapa particular, se puede suprimir la obstrucción de un aparato de reacción con el catalizador. Se ha encontrado que al controlar la relación de un subproducto particular con respecto a los átomos metálicos de una composición de catalizador que contiene metal, y además al usar una composición particular en una etapa particular, se puede producir de manera estable un carbonato de diarilo con alta eficiencia durante un largo período, lo que conduce a la finalización de la presente invención.

Específicamente, la presente invención se refiere, por ejemplo, a lo siguiente.

1. [1] Un método para producir un carbonato de diarilo, usando una composición de catalizador que contiene metal, como catalizador de reacción, que comprende:

una etapa (1) de someter un carbonato de dialquilo y un compuesto monohidroxiaromático a una reacción de transesterificación para obtener un carbonato de alquilarilo, y eliminar un alcohol como subproducto de un sistema de reacción;

una etapa (2) de someter el carbonato de alquilarilo obtenido en la etapa (1) a una reacción de transesterificación o dismutación para obtener un producto de reacción que incluye el carbonato de diarilo;

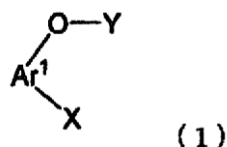
una etapa (3) de destilar el producto de reacción obtenido en la etapa (2) para separar el producto de reacción en un componente de bajo punto de ebullición que incluye el carbonato de diarilo y un componente de alto punto de ebullición que incluye el catalizador de reacción; y

una etapa (4) de reciclar el componente de alto punto de ebullición separado en la etapa (3) en las etapas (1) y/o (2), en donde:

el componente de alto punto de ebullición separado en la etapa (3) incluye un 70 % en masa o menos de un componente que tiene un punto de ebullición más alto que el del carbonato de diarilo;

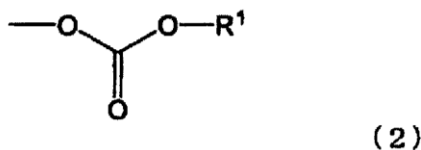
el componente de alto punto de ebullición separado en la etapa (3) incluye un compuesto representado por la fórmula (1):

[Fórmula 4]

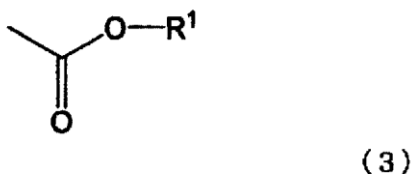


en donde Ar¹ representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, X e Y-O se encuentran en una posición orto entre sí, X representa un grupo hidroxilo o un sustituyente dado por la fórmula (2) o (3), e Y representa hidrógeno o un sustituyente dado por la fórmula (3), siendo las fórmulas (2) y (3) de la siguiente manera:

[Fórmula 5]



[Fórmula 6]



en donde R¹ representa un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alifático alicíclico que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, o un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono; y

el componente de alto punto de ebullición reciclado en la etapa (4) incluye los compuestos dados por (i) a (iii):

- (i) un compuesto de fórmula (1), en donde X representa la fórmula (2) o (3), e Y representa la fórmula (3);
- (ii) un compuesto de fórmula (1), en donde X representa un grupo hidroxilo, e Y representa la fórmula (3), y/o un compuesto de fórmula (1), en donde X representa la fórmula (3), e Y representa hidrógeno;

- (iii) un compuesto de fórmula (1), en donde X representa un grupo hidroxilo, e Y representa hidrógeno;

satisfaciendo los compuestos de (i) a (iii) las condiciones dadas por (iv) a (vi), respectivamente:

- (iv) "moles totales de los compuestos de (i)/moles de átomos metálicos" es de 0,005 a 20;

- (v) "moles totales de los compuestos de (ii)/moles de átomos metálicos" es de 0,005 a 4; y

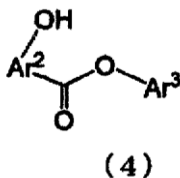
- (vi) "moles del compuesto de (iii)/moles de átomos metálicos" es inferior a 2.

2. [2] El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con el punto [1], en donde la composición de catalizador que contiene metal es una composición de catalizador que contiene titanio.
3. [3] El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con el punto [2], en donde la composición de catalizador que contiene titanio es una composición que contiene titanio formada por un carbonato de diarilo y una composición de ariloxititanio, y el titanio que constituye la composición de ariloxititanio tiene un contenido del 0,1 al 20 % en masa basado en el 100 % en masa de la composición que contiene titanio.
4. [4] El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con el punto [3], en donde el titanio que constituye la composición de ariloxititanio es tetravalente.
5. [5] El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con el punto [3] o [4], en donde la composición de ariloxititanio tiene 1 o más y 4 o menos grupos ariloxi por átomo de titanio.
6. [6] El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con cualquiera de los puntos [1] a [5], en donde se usa un disolvente de reacción en las etapas (1) y/o (2), y

la composición de catalizador que contiene metal es soluble en el disolvente de reacción o forma una fase homogénea con el disolvente de reacción.

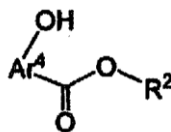
7. [7] El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con cualquiera de los puntos [1] a [6], en donde el compuesto representado por la fórmula (1) es al menos un seleccionado de un grupo de compuestos representados por las siguientes fórmulas (4) a (8):

[Fórmula 7]



en donde Ar² representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, Ar³ representa un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y dos sustituyentes en Ar² se sitúan en una posición orto entre sí;

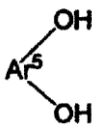
[Fórmula 8]



(5)

5 en donde Ar^4 representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, R^2 representa un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo alifático alicíclico que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, y dos sustituyentes en Ar^4 se sitúan en una posición orto entre sí;

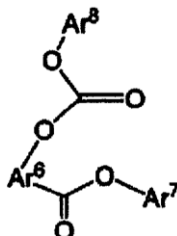
[Fórmula 9]



(6)

10 en donde Ar^5 representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y dos grupos hidroxilo en Ar^5 se sitúan en una posición orto entre sí;

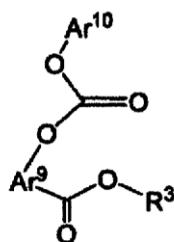
[Fórmula 10]



(7)

15 en donde Ar^6 representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, Ar^7 y Ar^8 representan independientemente cada uno un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y dos sustituyentes en Ar^6 se sitúan en una posición orto entre sí; y

[Fórmula 11]



(8)

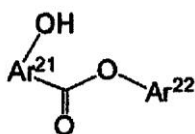
en donde Ar^9 representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, Ar^{10} representa un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, R^3 representa un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo alifático alicíclico que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, y dos sustituyentes en Ar^9 se sitúan en una posición orto entre sí.

8. [8] El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con cualquiera de los puntos [1] a [7], en donde el componente de alto punto de ebullición reciclado en la etapa (4) tiene "moles totales de los compuestos representados por la fórmula (1)/moles de átomos metálicos" de 0,005 a 10.

9. [9] El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con cualquiera de los puntos [1] a [8], en donde las etapas (1) y/o (2) se realizan en presencia de una composición A que comprende el carbonato de diarilo, una composición de ariloxititanio y un compuesto representado por las siguientes fórmulas (X) y/o (Y), y

la composición A tiene una relación de moles totales de los compuestos representados por las siguientes fórmulas (X) e (Y) con respecto a moles de átomos de titanio (un total de los compuestos representados por las fórmulas (X) e (Y)/átomos de titanio) de 0,005 a 4, siendo las fórmulas (X) e (Y):

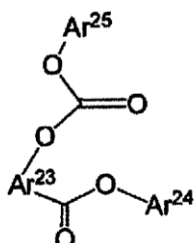
[Fórmula 12]



(X)

en donde Ar^{21} representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, Ar^{22} representa un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y dos sustituyentes en Ar^{21} se sitúan en una posición orto entre sí; y

[Fórmula 13]



(Y)

en donde Ar^{23} representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, Ar^{24} y Ar^{25} representan independientemente cada uno un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y dos sustituyentes en Ar^{23} se sitúan en una posición orto entre sí.

10. [10] El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con cualquiera de los puntos [1] a [9], que comprende además

muestrear el componente de alto punto de ebullición reciclado en la etapa (4),

añadir un ligando monodentado o polidentado capaz de coordinarse con los átomos metálicos, al componente de alto punto de ebullición muestreado en 1 equivalente o más con respecto a los átomos de titanio en el mismo para preparar una muestra de análisis, y

analizar la muestra de análisis para cuantificar los compuestos dados por (i) a (iii) incluidos en el componente de alto punto de ebullición.

11. [11] El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con cualquiera de los puntos [1] a [10], que comprende además

muestrear el componente de alto punto de ebullición reciclado en la etapa (4),

añadir al menos un aditivo al componente de alto punto de ebullición muestreado a 1 equivalente o más con respecto a los átomos metálicos en el mismo para preparar una muestra de análisis, estando el aditivo seleccionado del grupo que consiste en agua, compuestos polihidroxí, compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, compuestos heterocíclicos que contienen azufre, alcoholes sustituidos con flúor y ácidos orgánicos sustituidos con flúor, y

analizar la muestra de análisis por cromatografía de gases o líquida para cuantificar los compuestos dados por (i) a (iii) incluidos en el componente de alto punto de ebullición.

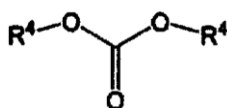
12. [12] El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con el punto [10] u [11], que comprende

realizar un control de manera que los compuestos dados por (i) a (iii) incluidos en el componente de alto punto de ebullición reciclado en la etapa (4) satisfagan las condiciones de (iv) a (vi), respectivamente,

después de la etapa de cuantificación de los compuestos dados por (i) a (iii) de acuerdo con el punto [10] u [11].

13. [13] El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con cualquiera de los puntos [1] a [12], en donde el carbonato de dialquilo usado en la etapa (1) es un compuesto representado por la fórmula (9):

[Fórmula 14]



(9)

en donde R^4 representa un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo alifático alicíclico que tiene de 5 a 12 átomos de carbono,

el compuesto monohidroxiaromático usado en la etapa (1) es un compuesto representado por la fórmula (10):

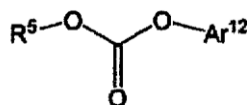
[Fórmula 15]

$\text{Ar}^{11}\text{-OH}$ (10)

en donde Ar^{11} representa un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono,

el carbonato de alquilarilo obtenido en la etapa (1) es un compuesto representado por la fórmula (11):

[Fórmula 16]

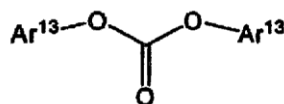


(1 1)

en donde R^5 representa un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo alifático alicíclico que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, y Ar^{12} representa un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y

el carbonato de diarilo obtenido en la etapa (2) es un compuesto representado por la fórmula (12):

[Fórmula 17]



(1 2)

en donde Ar^{13} representa un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono.

14. [14] El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con el punto [9], en donde, en las etapas (1) y/o (2), la producción del carbonato de diarilo se inicia suministrando la composición A.
15. [15] El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con cualquiera de los puntos [1] a [14], en donde las reacciones en las etapas (1) y (2) se realizan usando un aparato de reacción que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un tanque de agitación, un tanque de agitación con impulsores multietapa, una columna rellena, una columna de destilación, una columna de destilación multietapa, una columna de destilación multietapa continua, un reactor que comprende un soporte interno y un reactor de circulación forzada.
16. [16] El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con el punto [15], en donde en la etapa (1), el carbonato de dialquilo y el compuesto monohidroxiaromático se suministran continuamente al aparato de reacción, y
en la etapa (2), el producto de reacción obtenido se elimina continuamente del aparato de reacción.
17. [17] El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con cualquiera de los puntos [1] a [16], en donde los átomos metálicos en la composición de catalizador que contiene metal en la etapa (1) o (2) tienen un contenido del 0,0001 al 20 % en masa.
18. [18] El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con el punto [13], en donde R^4 en la fórmula (9) es un grupo alquilo alifático que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.
19. [19] El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con cualquiera de los puntos [1] a [18], en donde las etapas (1) y (2) tienen una temperatura de reacción de 150 a 300 °C, y un tiempo de reacción de 0,05 a 50 h.
20. [20] El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con cualquiera de los puntos [1] a [19], en donde la destilación en la etapa (3) se realiza mediante una columna de destilación,
la columna de destilación tiene una temperatura de 150 a 300 °C en el fondo de la columna, y
la columna de destilación proporciona un tiempo de residencia de 0,02 a 100 h en el fondo de la columna.
21. [21] El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con el punto [3] o [4], en donde la composición de ariloxititanio es fenoxititanio.

22. [22] El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con cualquiera de los puntos [1] a [21], en donde el carbonato de diarilo es carbonato de difenilo.

5 Ventajas de la invención

Con el método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con la presente invención, el carbonato de diarilo se puede producir de manera estable durante mucho tiempo con alta productividad.

10 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra un diagrama de configuración esquemático de un ejemplo de un aparato de producción para realizar el método para producir el carbonato de diarilo en la presente realización;

15 la figura 2 muestra un diagrama de configuración esquemático de un ejemplo del aparato de producción para realizar el método para producir el carbonato de diarilo en la presente realización; y

la figura 3 muestra un diagrama de configuración esquemático de un ejemplo del aparato de producción para realizar el método para producir el carbonato de diarilo en la presente realización.

20 Modo para realizar la invención

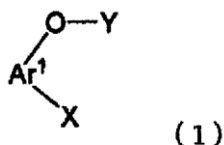
El mejor modo para realizar la presente invención (en lo sucesivo en el presente documento denominada "la presente realización") se describirá en detalle a continuación. La presente invención no se limita a la siguiente realización. Pueden hacerse diversas modificaciones a la presente invención sin apartarse del espíritu de la misma.

En los dibujos, la relación posicional, tal como superior, inferior, izquierda y derecha, se basa en la relación posicional que se muestra en los dibujos, a menos que se especifique lo contrario. Además, la relación dimensional en los dibujos no se limita a la relación mostrada.

30 <Método para producir carbonato de diarilo>

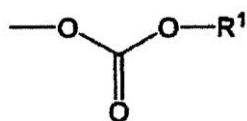
Un método para producir un carbonato de diarilo de acuerdo con la presente realización es un método para producir un carbonato de diarilo, usando una composición de catalizador que contiene metal como catalizador de reacción, que comprende una etapa (1) de someter un carbonato de dialquilo y un compuesto monohidroxiaromático a una reacción de transesterificación para obtener un carbonato de alquilarilo, y eliminar un alcohol como subproducto del sistema de reacción; una etapa (2) de someter el carbonato de alquilarilo obtenido en la etapa (1) a una reacción de transesterificación o dismutación para obtener un producto de reacción que incluye el carbonato de diarilo; una etapa (3) de destilación del producto de reacción obtenido en la etapa (2) para separar el producto de reacción en un componente de bajo punto de ebullición que incluye el carbonato de diarilo y un componente de alto punto de ebullición que incluye el catalizador de reacción (en lo sucesivo en el presente documento también descrito como "componente de alto punto de ebullición"); y una etapa (4) de reciclar el componente de alto punto de ebullición separado en la etapa (3) en las etapas (1) y/o (2) anteriores, en donde el componente de alto punto de ebullición separado en la etapa (3) anterior incluye el 70 % en masa o menos de un componente que tiene un punto de ebullición más alto que el del carbonato de diarilo; el componente de alto punto de ebullición separado en la etapa (3) anterior incluye un compuesto representado por la fórmula (1):

[Fórmula 18]



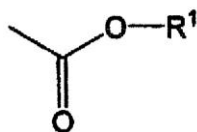
50 en donde Ar¹ representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, X e Y-O se encuentran en una posición orto entre sí, X representa un grupo hidroxilo o un sustituyente dado por la fórmula (2) o (3), e Y representa hidrógeno o un sustituyente dado por la fórmula (3), siendo las fórmulas (2) y (3) de la siguiente manera:

[Fórmula 19]



(2)

[Fórmula 20]



(3)

5 en donde R^1 representa un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alifático alicíclico que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, o un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y el componente de alto punto de ebullición reciclado en la etapa (4) anterior incluye compuestos dados por (i) a (iii):

- 10 (i) un compuesto de fórmula (1), en donde X representa la fórmula (2) o (3), e Y representa la fórmula (3);
- (ii) un compuesto de fórmula (1), en donde X representa un grupo hidroxilo, e Y representa la fórmula (3), y/o un compuesto de fórmula (1), en donde X representa la fórmula (3), e Y representa hidrógeno;
- 15 (iii) un compuesto de fórmula (1), en donde X representa un grupo hidroxilo, e Y representa hidrógeno;

satisfaciendo los compuestos de (i) a (iii) las condiciones dadas por (iv) a (vi), respectivamente:

- 20 (iv) "los moles totales de los compuestos de (i)/los moles de átomos metálicos" es de 0,005 a 20;
- (v) "los moles totales de los compuestos de (ii)/los moles de átomos metálicos" es de 0,005 a 4; y
- (vi) "los moles del compuesto de (iii)/los moles de átomos metálicos" es inferior a 2.

25 Las etapas (1) a (4) anteriores se describirán en detalle a continuación.

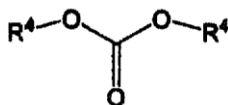
[Etapa (1)]

30 La etapa (1) es la etapa de someter el carbonato de dialquilo y el compuesto monohidroxiaromático a la reacción de transesterificación para obtener un carbonato de alquilarilo, y eliminar el alcohol como subproducto del sistema de reacción. La reacción de transesterificación se realiza normalmente en presencia de un catalizador de reacción descrito más adelante.

(Carbonato de dialquilo)

35 El carbonato de dialquilo usado en la etapa (1) anterior es preferentemente un compuesto representado por la fórmula (9):

[Fórmula 21]



(9)

en donde R^4 representa un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo alifático alicíclico que tiene de 5 a 12 átomos de carbono. El R^4 anterior es más preferentemente un grupo alquilo alifático que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.

Los ejemplos del carbonato de dialquilo anterior incluyen carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo (isómeros), carbonato de dibutenilo (isómeros), carbonato de dibutilo (isómeros), carbonato de dipentilo (isómeros), carbonato de dihexilo (isómeros), carbonato de diheptilo (isómeros), carbonato de dioctilo (isómeros), carbonato de dinonilo (isómeros), carbonato de didecilo (isómeros), carbonato de dicitopentilo, carbonato de dicitohexilo y carbonato de dicitheptilo.

Particularmente, como el carbonato de dialquilo anterior se prefiere un carbonato de dialquilo de la fórmula (9) anterior, en donde R^4 representa un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de tal carbonato de dialquilo incluyen carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo (isómeros), carbonato de dibutenilo (isómeros), carbonato de dibutilo (isómeros), carbonato de dipentilo (isómeros) y carbonato de dihexilo (isómeros).

Tal carbonato de dialquilo se separa fácilmente del carbonato de diarilo por destilación y se prefiere desde una perspectiva práctica.

(Compuesto monohidroxiaromático)

El compuesto monohidroxiaromático usado en la etapa (1) anterior es preferentemente un compuesto representado por la fórmula (10):

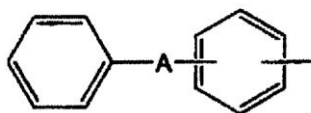
[Fórmula 22]

 $Ar^{11}-OH$ (10)

en donde Ar^{11} representa un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono.

Los ejemplos de Ar^{11} en la fórmula (10) anterior incluyen un grupo fenilo y diversos grupos alquilfenilo, tales como fenilo, toliilo (isómeros), xililo (isómeros), trimetilfenilo (isómeros), tetrametilfenilo (isómeros), etilfenilo (isómeros), propilfenilo (isómeros), butilfenilo (isómeros), dietilfenilo (isómeros), metiletilfenilo (isómeros), pentilfenilo (isómeros), hexilfenilo (isómeros) y ciclohexilfenilo (isómeros); diversos grupos alcoxilfenilo, tales como metoxifenilo (isómeros), etoxifenilo (isómeros) y butoxifenilo (isómeros); diversos grupos fenilo halogenados, tales como fluorofenilo (isómeros), clorofenilo (isómeros), bromofenilo (isómeros), cloro(metil)fenilo (isómeros) y diclorofenilo (isómeros); y diversos grupos fenilo sustituidos dados por la fórmula (10a):

[Fórmula 23]

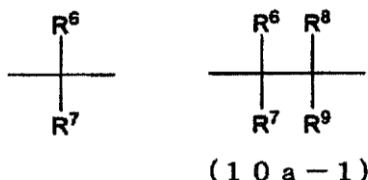


(1 0 a)

en donde A representa cualquier grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en un enlace sencillo, -O-, -S-, -CO-, -SO₂-, un grupo alquileo y un grupo alquileo sustituido dado por la siguiente fórmula (10a-1), y un grupo cicloalquileo dado por la siguiente fórmula (10a-2).

El anillo aromático en la fórmula (10a) puede estar sustituido por un sustituyente, tal como un grupo alquilo inferior que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi inferior que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo éster, un grupo hidroxilo, un grupo nitro, un halógeno o un grupo ciano. Las fórmulas (10a-1) y (10a-2) son las siguientes:

[Fórmula 24]



en donde R^6 , R^7 , R^8 y R^9 se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo y un grupo aralquilo, y pueden estar sustituidos con un átomo de halógeno o un grupo alcoxi; y

[Fórmula 25]

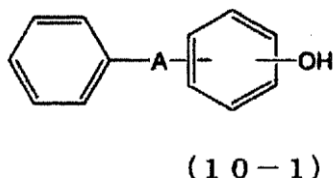


en donde k es un número entero de 3 a 11, y el átomo de hidrógeno en $-CH_2-$ puede estar sustituido por un grupo alquilo inferior que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo arilo, un átomo de halógeno, o similares.

Los ejemplos de Ar^{11} en la fórmula (10) anterior incluyen un grupo naftilo y diversos grupos naftilo sustituidos, tales como naftilo (isómeros), metilnaftilo (isómeros), dimetilnaftilo (isómeros), cloronaftilo (isómeros), metoxinaftilo (isómeros) y cianonaftilo (isómeros); y diversos grupos heteroaromáticos sustituidos y sin sustituir, tales como piridina (isómeros), coumarilo (isómeros), quinolilo (isómeros), metilpiridilo (isómeros), cloropiridilo (isómeros), metilcoumarilo (isómeros) y metilquinolilo (isómeros).

Los ejemplos del compuesto monohidroxiaromático dados por la fórmula (10) anterior incluyen fenoles, diversos alquilfenoles, tales como, cresol (isómeros), xilenol (isómeros), trimetilfenol (isómeros), tetrametilfenol (isómeros), etilfenol (isómeros), propilfenol (isómeros), butilfenol (isómeros), dietilfenol (isómeros), metiletilfenol (isómeros), metilpropilfenol (isómeros), dipropilfenol (isómeros), metilbutilfenol (isómeros), pentilfenol (isómeros), hexilfenol (isómeros) y ciclohexilfenol (isómeros); diversos alcoxifenoles, tales como metoxifenol (isómeros) y etoxifenol (isómeros); y diversos fenoles sustituidos representados por la fórmula (10-1):

[Fórmula 26]



A y el anillo aromático en la fórmula (10-1) anterior tienen el mismo significado que en la fórmula (10a).

Por ejemplo, también se usan naftol (isómeros) y diversos naftoles sustituidos; y compuestos monohidroxiheteroaromáticos, tales como hidroxipiridina (isómeros), hidroxicoumarina (isómeros) e hidroxiquinolona (isómeros) como el compuesto monohidroxiaromático dado por la fórmula (10) anterior.

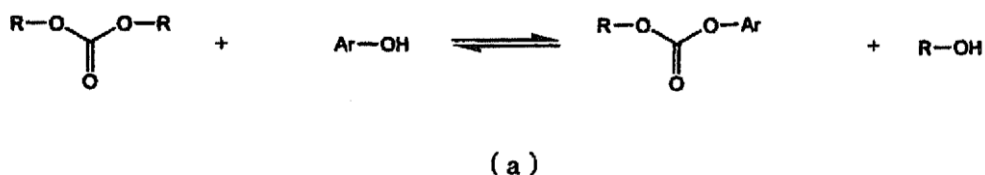
El compuesto monohidroxiaromático anterior es preferentemente un compuesto monohidroxiaromático de la fórmula (10) anterior, en donde Ar^{11} representa un grupo aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, particularmente, preferentemente un fenol.

5 (Reacción de transesterificación)

Una reacción de transesterificación como se da por la siguiente fórmula (a) se realiza usando el carbonato de dialquilo descrito anteriormente y el compuesto monohidroxiaromático, en presencia del catalizador de reacción descrito más adelante, y se puede obtener el carbonato de alquilarilo. La fórmula (a) es la siguiente:

10

[Fórmula 27]

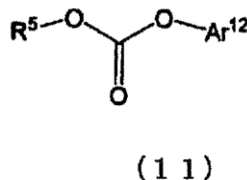


en donde R representa un grupo alquilo, y Ar representa un grupo arilo.

15 (Carbonato de alquilarilo)

El carbonato de alquilarilo obtenido en la etapa (1) anterior es preferentemente un compuesto representado por la fórmula (11):

[Fórmula 28]



20

en donde R^5 representa un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo alifático alicíclico que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, y Ar^{12} representa un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono.

25

R^5 y Ar^{12} corresponden a R^4 en el carbonato de dialquilo descrito anteriormente y Ar^{11} en el compuesto monohidroxiaromático descrito anteriormente, respectivamente.

30

Los ejemplos del carbonato de alquilarilo como se ha descrito anteriormente incluyen fenil carbonato de metilo, fenil carbonato de etilo, fenil carbonato de propilo (isómeros), fenil carbonato de butilo (isómeros), fenil carbonato de pentilo (isómeros), fenil carbonato de hexilo (isómeros), fenil carbonato de heptilo (isómeros), fenil carbonato de octilo (isómeros), toliil carbonato de octilo (isómeros), (etilfenil) carbonato de nonilo (isómeros), (butilfenil) carbonato de decilo (isómeros), toliil carbonato de metilo (isómeros), toliil carbonato de etilo (isómeros), toliil carbonato de propilo (isómeros), toliil carbonato de butilo (isómeros), toliil carbonato de alilo (isómeros), xilil carbonato de metilo (isómeros), (trimetilfenil) carbonato de metilo (isómeros), (clorofenil) carbonato de metilo (isómeros), (nitrofenil) carbonato de metilo (isómeros), (metoxifenil) carbonato de metilo (isómeros), cumil carbonato de metilo (isómeros), (naftil) carbonato de metilo (isómeros), cumil carbonato de etilo (isómeros), (benzoilfenil) carbonato de metilo (isómeros) y xilil carbonato de etilo (isómeros).

40

Entre estos carbonatos de alquilarilo, se prefieren carbonatos de alquilarilo la fórmula (11) anterior, en donde R^5 representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo (isómeros), butilo (isómeros), pentilo (isómeros) o hexilo (isómeros), y Ar^{12} representa un grupo aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono.

45

Los átomos metálicos en la composición de catalizador que contiene metal anterior en la etapa (1) anterior preferentemente tienen un contenido del 0,0001 al 20 % en masa, más preferentemente del 0,001 al 15 % en masa, y más preferentemente 0,01 al 10 % en masa. Cuando los átomos metálicos en la composición de catalizador que contiene metal anterior tienen un contenido en el intervalo anterior, la fluidez de la composición tiende a ser buena. En la presente

realización, el contenido de los átomos metálicos en la composición de catalizador que contiene metal se puede obtener mediante un método descrito en los Ejemplos descritos más adelante.

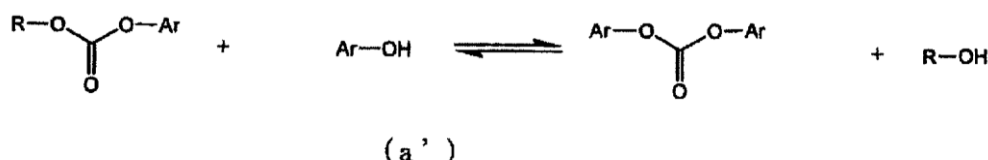
En la etapa (1) anterior, la temperatura de reacción es preferentemente de 150 a 300 °C, más preferentemente de 160 a 270 °C, y más preferentemente de 180 a 250 °C. La presión de reacción es preferentemente de 0,1 a $2,0 \times 10^7$ Pa, más preferentemente de 0,5 a $1,0 \times 10^7$ Pa, y más preferentemente de 1 a $5,0 \times 10^6$ Pa. El tiempo de reacción es preferentemente de 0,05 a 50 h, más preferentemente de 0,1 a 35 h, y más preferentemente de 0,2 a 25 h.

Se prefieren dichas condiciones de reacción en términos de control de las condiciones de reacción en la producción industrial.

[Etapa (2)]

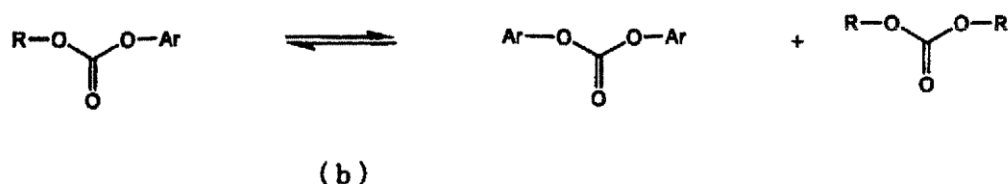
La etapa (2) es la etapa de someter el carbonato de alquilarilo obtenido en la etapa (1) descrita anteriormente a una reacción de transesterificación o dismutación para obtener un producto de reacción que incluye el carbonato de diarilo. La reacción de transesterificación es una reacción como se da por la siguiente fórmula (a'), en la que el carbonato de alquilarilo anterior y el compuesto monohidroxiaromático reaccionan adicionalmente entre sí para producir el carbonato de diarilo y un alcohol. La reacción de transesterificación se realiza normalmente en presencia del catalizador de reacción descrito más adelante, como en la reacción de transesterificación en la etapa (1) descrita anteriormente. La fórmula (a') es la siguiente:

[Fórmula 29]



La reacción de dismutación es una reacción como se da por la siguiente fórmula (b), y se realiza normalmente en presencia del catalizador de reacción descrito más adelante. La fórmula (b) es la siguiente:

[Fórmula 30]



en donde R representa un grupo alquilo, y Ar representa un grupo arilo.

El alcohol como subproducto por las reacciones dadas por las fórmulas (a) y/o (a') anteriores puede recuperarse para su reciclaje y se usa preferentemente para la síntesis del carbonato de dialquilo. El carbono alifático se obtiene mediante un método convencional conocido.

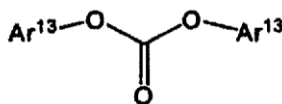
En términos del uso eficaz de los compuestos, se prefiere que el carbonato alifático producido por la reacción dada por la fórmula (b) anterior se recupere para su reciclaje, se haga recircular y se use de nuevo para la reacción dada por la fórmula (a) anterior.

En otras palabras, por ejemplo, se prefiere añadir una etapa de realizar principalmente las reacciones de transesterificación dadas por las fórmulas (a) y (a') anterior en un primer reactor, a continuación suministrar la solución de reacción que comprende el carbonato de alquilarilo y/o el carbonato de diarilo eliminado del primer reactor, a un segundo reactor, tal cual, o después de eliminar el material de partida y el reactante, realizar principalmente la reacción de dismutación dada por la fórmula (b) anterior para producir el carbonato de diarilo útil, eliminar el carbonato de dialquilo producido como subproducto en ese momento, en estado gaseoso, por destilación, de la porción superior de la columna de destilación, y reutilizar el carbonato de dialquilo como material de partida en la fórmula (a) anterior después de purificarlo si es necesario.

(Carbonato de diarilo)

El carbonato de diarilo obtenido en la etapa (2) es preferentemente un compuesto representado por la fórmula (12):

[Fórmula 31]



(1 2)

en donde Ar¹³ representa un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono. Ar¹³ corresponde al Ar¹² del carbonato de alquilarilo descrito anteriormente.

Los ejemplos del carbonato de diarilo dado por la fórmula (12) anterior incluyen un carbonato de diarilo en la que R⁵ en el carbonato de alquilarilo que tiene el R⁵ descrito anteriormente y Ar¹² se reemplaza por el Ar¹² descrito anteriormente.

Los ejemplos específicos del carbonato de diarilo anterior incluyen carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, carbonato de di(etilfenilo), carbonato de di(butilfenilo), carbonato de dixililo, carbonato de di(trimetilfenilo), carbonato de di(clorofenilo), carbonato de di(nitrofenilo), carbonato de di(metoxifenilo), carbonato de dicumilo, carbonato de dinaftilo y carbonato de dibenzoilfenilo. Entre estos carbonatos de diarilo, particularmente, se prefieren aquellos en los que Ar¹³ es un grupo aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, y es más preferido carbonato de difenilo.

Los átomos metálicos en la composición de catalizador que contiene metal anterior en la etapa (2) anterior preferentemente tienen un contenido del 0,0001 al 20 % en masa, más preferentemente del 0,001 al 15 % en masa, y más preferentemente 0,01 al 10 % en masa. Cuando los átomos metálicos en la composición de catalizador que contiene metal anterior tienen un contenido en el intervalo anterior, la fluidez de la composición tiende a ser buena.

En la etapa (2) anterior, la temperatura de reacción es preferentemente de 150 a 300 °C, más preferentemente de 160 a 270 °C, y más preferentemente de 180 a 250 °C. La presión de reacción es preferentemente de 0,1 a 2,0 × 10⁷ Pa, más preferentemente de 0,5 a 1,0 × 10⁷ Pa, y más preferentemente de 1 a 5,0 × 10⁶ Pa. El tiempo de reacción es preferentemente de 0,05 a 50 h, más preferentemente de 0,1 a 35 h, y más preferentemente de 0,2 a 25 h.

Se prefieren dichas condiciones de reacción en términos de control de las condiciones de reacción en la producción industrial.

[Etapa (3)]

La etapa (3) es la etapa de destilar el producto de reacción obtenido en la etapa (2) anterior para separar el producto de reacción en un componente de bajo punto de ebullición que incluye el carbonato de diarilo y un componente de alto punto de ebullición que incluye el catalizador de reacción.

La destilación en la etapa (3) se realiza preferentemente por una columna de destilación. La columna de destilación preferentemente tiene una temperatura de 150 a 300 °C, más preferentemente de 160 a 270 °C, y más preferentemente de 180 a 250 °C, en el fondo de la columna. Además, la columna de destilación preferentemente proporciona un tiempo de residencia de 0,02 a 100 h, más preferentemente de 0,05 a 80 h, y más preferentemente de 0,1 a 50 h, en el fondo de la columna.

El componente de bajo punto de ebullición separado en la etapa (3) anterior incluye, por ejemplo, el carbonato de alquilarilo sin reaccionar, además del carbonato de diarilo.

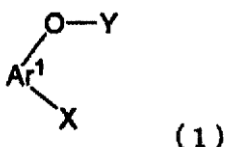
El componente de alto punto de ebullición separado en la etapa (3) anterior incluye normalmente un componente que tiene un punto de ebullición más alto que el del carbonato de diarilo, pero puede incluir el carbonato de diarilo restante que no se puede separar.

Cuando el componente de alto punto de ebullición separado en la etapa (3) anterior es del 100 % en masa, el componente de alto punto de ebullición incluye un 70 % en masa o menos, preferentemente un 60 % en masa o menos, y más preferentemente un 50 % en masa o menos, del componente que tiene el punto de ebullición más alto que el del carbonato de diarilo. El límite inferior del contenido del componente que tiene el punto de ebullición más alto que el del carbonato de diarilo no está particularmente limitado, pero es, por ejemplo, del 0,1 % en masa o más.

El contenido del componente que tiene el punto de ebullición más alto que el del carbonato de diarilo se puede obtener mediante un método descrito en (Análisis cuantitativo de compuestos de fórmula (1)) descrito más adelante.

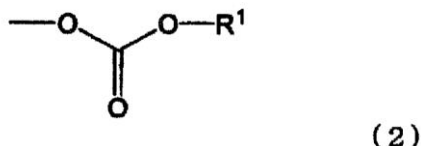
El componente de alto punto de ebullición separado en la etapa (3) anterior incluye un compuesto representado por la fórmula (1):

[Fórmula 32]

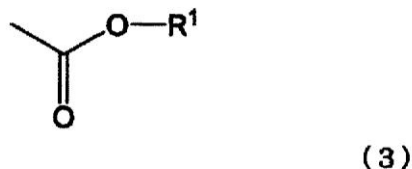


en donde Ar¹ representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, X e Y-O se sitúan en una posición orto entre sí, X representa un grupo hidroxilo o un sustituyente dado por la fórmula (2) o (3), e Y representa hidrógeno o un sustituyente dado por la fórmula (3). Las fórmulas (2) y (3) son las siguientes:

[Fórmula 33]



[Fórmula 34]

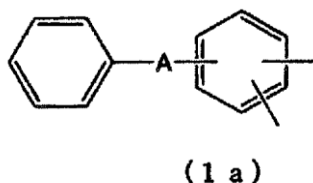


en donde R¹ representa un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alifático alicíclico que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, o un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono.

Los ejemplos del Ar¹ anterior incluyen un grupo fenileno y diversos grupos alquilfenileno, tales como fenileno, metilfenileno (isómeros), dimetilfenileno (isómeros), trimetilfenileno (isómeros), tetrametilfenileno, etilfenileno (isómeros), dietilfenileno (isómeros), metiletilfenileno (isómeros), pentilfenileno (isómeros), hexilfenileno (isómeros) y ciclohexilfenileno (isómeros); diversos grupos alcoxifenileno, tales como metoxifenileno (isómeros), etoxifenileno (isómeros) y butoxifenileno (isómeros); diversos grupos fenileno halogenados, tales como fluorofenileno (isómeros), clorofenileno (isómeros), bromofenileno (isómeros), cloro(metil)fenileno (isómeros) y diclorofenileno (isómeros); diversos grupos fenileno sustituidos dados por la siguiente fórmula (1a); y un grupo naftileno y diversos grupos naftileno sustituidos, tales como naftileno (isómeros), metilnaftileno (isómeros), dimetilnaftileno (isómeros), cloronaftileno (isómeros), metoxinaftileno (isómeros) y cianonaftileno (isómeros).

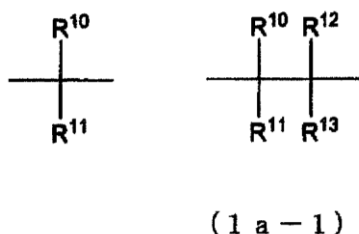
R¹ corresponde al R⁵ o Ar¹² del carbonato de alquilarilo descrito anteriormente. La fórmula (1a) es la siguiente:

[Fórmula 35]



5 en donde A representa cualquier grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en un enlace sencillo, -O-, -S-, -CO-, -SO₂-, un grupo alquileo o un grupo alquileo sustituido dado por la siguiente fórmula (1a-1), y un grupo cicloalquileo dado por la siguiente fórmula (1a-2), y el anillo aromático puede estar sustituido por un sustituyente, tal como un grupo alquilo inferior, un grupo alcoxi inferior, un grupo éster, un grupo hidroxilo, un grupo nitro, un halógeno o un grupo ciano. Las fórmulas (1a-1) y (1a-2) son las siguientes:

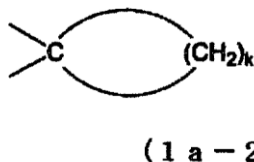
[Fórmula 36]



10

en donde R¹⁰, R¹¹, R¹² y R¹³ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo o un grupo aralquilo, y pueden estar sustituidos con un átomo de halógeno o un grupo alcoxi; y

[Fórmula 37]



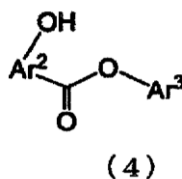
15

en donde k es un número entero de 3 a 11, y el átomo de hidrógeno puede estar sustituido por un grupo alquilo inferior, un grupo arilo, un átomo de halógeno, o similares.

20

El compuesto representado por la fórmula (1) anterior es preferentemente al menos uno seleccionado de un grupo de compuestos representados por las siguientes fórmulas (4) a (8):

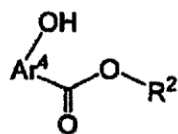
[Fórmula 38]



25

en donde Ar² representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, Ar³ representa un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y dos sustituyentes en Ar² se sitúan en una posición orto entre sí;

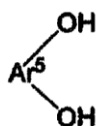
[Fórmula 39]



(5)

5 en donde Ar⁴ representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, R² representa un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo alifático alicíclico que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, y dos sustituyentes en Ar⁴ se sitúan en una posición orto entre sí;

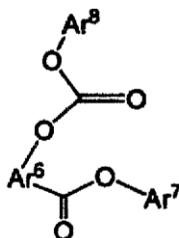
[Fórmula 40]



(6)

10 en donde Ar⁵ representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y dos grupos hidroxilo en Ar⁵ se sitúan en una posición orto entre sí;

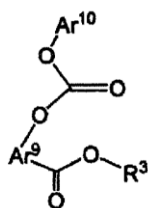
[Fórmula 41]



(7)

15 en donde Ar⁶ representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, Ar⁷ y Ar⁸ representan independientemente cada uno un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y dos sustituyentes en Ar⁶ se sitúan en una posición orto entre sí; y

[Fórmula 42]



(8)

en donde Ar^9 representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, Ar^{10} representa un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, R^3 representa un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo alifático alicíclico que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, y dos sustituyentes en Ar^9 se sitúan en una posición orto entre sí.

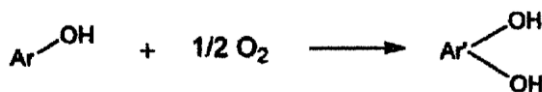
Hay un caso en donde el compuesto dado por la fórmula (1) anterior se produce por una reacción de la materia prima con una sustancia oxidante, y un caso en donde el compuesto dado por la fórmula (1) anterior se produce como subproducto por una reacción de transposición de Fries en presencia de la composición de catalizador que contiene metal.

(Producción por reacción de materia prima con sustancia oxidante)

Se describirá el caso en donde el compuesto dado por la fórmula (1) anterior se produce por la reacción de la materia prima con una sustancia oxidante.

Por ejemplo, cuando el compuesto monohidroxiaromático que es la materia prima en la etapa (1) coexiste con una sustancia oxidante, tal como oxígeno, el compuesto monohidroxiaromático cambia a un compuesto dihidroxiaromático, como se da por la siguiente fórmula (c). Este compuesto dihidroxiaromático corresponde al compuesto representado por la fórmula (1) anterior, en donde X representa un grupo hidroxilo, e Y representa hidrógeno. La fórmula (c) es la siguiente:

[Fórmula 43]



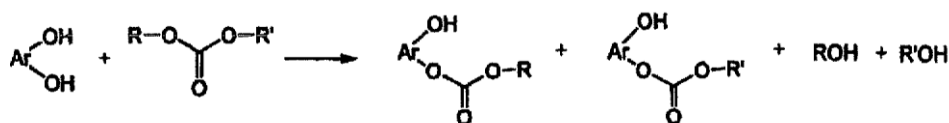
(c)

en donde Ar representa un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y Ar' tiene dos grupos hidroxilo en una posición orto y representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono.

El compuesto dihidroxiaromático producido como subproducto por la coexistencia con la sustancia oxidante, tal como oxígeno, como se ha descrito anteriormente, reacciona adicionalmente con el carbonato de dialquilo, el carbonato de alquilarilo o el carbonato de diarilo, y cambia a carbonatos aromáticos, como se da por las siguientes fórmulas (d) y (e).

Los compuestos obtenidos por las fórmulas (d) y (e) corresponden a los compuestos representados por la fórmula (1) anterior, en donde X representa un grupo hidroxilo o un sustituyente dado por la fórmula (2), e Y representa hidrógeno o un sustituyente dado por la fórmula (3). Las fórmulas (d) y (e) son las siguientes:

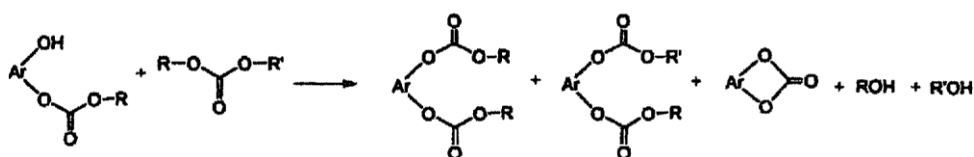
[Fórmula 44]



(d)

en donde Ar representa un grupo arileno que tiene sustituyentes en una posición orto entre sí, y R y R' representan un grupo alquilo o un grupo arilo; y

[Fórmula 45]



(e)

en donde Ar representa un grupo arileno que tiene sustituyentes en una posición orto entre sí, y R y R' representan un grupo alquilo o un grupo arilo.

(Producción por reacción de transposición de Fries)

Se describirá el caso en donde el compuesto dado por la fórmula (1) anterior se produce como subproducto por una reacción de transposición de Fries en presencia de la composición de catalizador que contiene metal.

La composición de catalizador que contiene metal descrita más adelante tiene la función de mejorar significativamente la velocidad de reacción de la reacción de transesterificación y la reacción de dismutación, y se pretende una mejora en la productividad del carbonato de diarilo.

Sin embargo, se produce una reacción secundaria debida a la transposición de Fries dada por las siguientes fórmulas (f) y (g) en presencia de la composición de catalizador que contiene metal. La fórmula (f) es la siguiente:

[Fórmula 46]



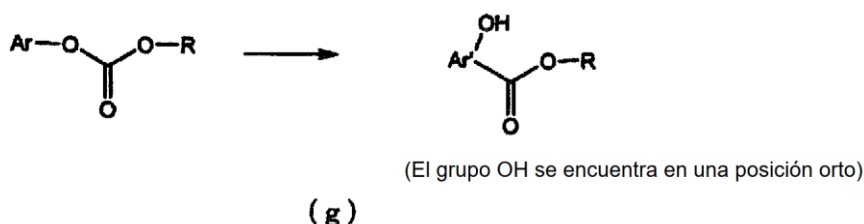
(El grupo OH se encuentra en una posición orto)

(f)

en donde Ar y Ar' representan un grupo arilo, y Ar'' representa un grupo arileno.

El éster de salicilato producido por la fórmula (f) anterior es generalmente el compuesto representado por la fórmula (4) descrita anteriormente. La fórmula (g) es la siguiente:

[Fórmula 47]



en donde R representa un grupo alquilo, Ar representa un grupo arilo, y Ar' representa un grupo arileno.

- 5 El éster de salicilato producido por la reacción de la fórmula (g) es generalmente el compuesto representado por la fórmula (5) descrita anteriormente.

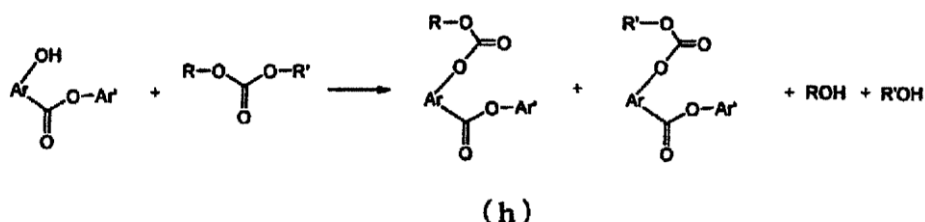
La producción del éster de salicilato por la reacción secundaria descrita anteriormente aumenta a medida que aumenta la temperatura del entorno. Además, el éster de salicilato tiene un alto punto de ebullición y, por lo tanto, no se separa por
 10 destilación de la composición de catalizador que contiene metal que tiene de manera similar un alto punto de ebullición. Como resultado, el éster de salicilato coexiste fácilmente con la composición de catalizador que contiene metal.

El éster de salicilato descrito anteriormente corresponde al compuesto representado por la fórmula (1) anterior, en donde X representa la fórmula (3) anterior e Y representa hidrógeno.

15 Tal éster de salicilato reacciona con el carbonato de dialquilo, el carbonato de alquilarilo o el carbonato de diarilo para producir un carbonato de éster de salicilato, como se da por la siguiente fórmula (h).

20 El carbonato de éster de salicilato producido de esta manera corresponde al compuesto representado por la fórmula (1) anterior, en donde X representa la fórmula (3) anterior, e Y representa la fórmula (3) anterior. La fórmula (h) es la siguiente:

[Fórmula 48]



25 en donde Ar representa un grupo arileno que tiene sustituyentes en una posición orto entre sí, R y R' representan un grupo alquilo o un grupo arilo, y Ar' representa un grupo arilo.

Si una gran cantidad de los compuestos dihidroxiaromáticos producidos como se ha descrito anteriormente y los carbonatos aromáticos obtenidos de los compuestos dihidroxiaromáticos coexisten con la composición de catalizador que contiene metal, generalmente, la productividad del carbonato de diarilo objetivo originalmente se reduce significativamente.

30 Además, los ésteres de salicilato producidos por la reacción de transposición de Fries descrita anteriormente también provocan generalmente una disminución significativa en la productividad del carbonato de diarilo objetivo originalmente.

35 Sin embargo, en el método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con la presente realización, el carbonato de diarilo, que es el producto obtenido, se puede producir de manera estable, manteniendo al mismo tiempo una alta productividad, realizando un control de manera que los compuestos dados por (i) a (iii) descritos más adelante, tales como compuestos dihidroxiaromáticos, carbonatos aromáticos obtenidos de los compuestos dihidroxiaromáticos y ésteres de salicilato, satisfagan las condiciones de (iv) a (vi) descritas más adelante, respectivamente.

40 En otras palabras, los presentes inventores consideran que la relación de un compuesto particular producido como subproducto por la reacción de la materia prima con la sustancia oxidante o la reacción de transposición de Fries durante la etapa con respecto a la composición de catalizador que contiene metal afecta a la productividad del carbonato de diarilo.

[Etapa (4)]

La etapa (4) es la etapa de reciclar el componente de alto punto de ebullición separado en la etapa (3) anterior en las etapas (1) y/o (2) anteriores.

El componente de alto punto de ebullición reciclado en la etapa (4) anterior incluye compuestos dados por (i) a (iii):

(i) un compuesto de la fórmula (1) anterior, en donde X representa la fórmula (2) o (3) anterior, e Y representa la fórmula (3) anterior;

(ii) un compuesto de la fórmula (1) anterior, en donde X representa un grupo hidroxilo, e Y representa la fórmula (3) anterior, y/o un compuesto de la fórmula (1) anterior, en donde X representa la fórmula (3) anterior, e Y representa hidrógeno; y

(iii) un compuesto de la fórmula (1) anterior, en donde X representa un grupo hidroxilo, e Y representa hidrógeno.

Los compuestos de (i) a (iii) satisfacen las condiciones dadas por (iv) a (vi), respectivamente:

(iv) "los moles totales de los compuestos de (i)/los moles de átomos metálicos" es de 0,005 a 20;

(v) "los moles totales de los compuestos de (ii)/los moles de átomos metálicos" es de 0,005 a 4; y

(vi) "los moles del compuesto de (iii)/los moles de átomos metálicos" es inferior a 2.

Se describirá una condición preferida de (iv).

"Los moles totales de los compuestos de (i)/los moles de átomos metálicos" es preferentemente de 0,005 a 10, más preferentemente de 0,005 a 5.

Se describirá una condición preferida de (v).

"Los moles totales de los compuestos de (ii)/los moles de átomos metálicos" es preferentemente de 0,005 a 3, más preferentemente de 0,005 a 2,5.

Se describirá una condición preferida de (vi).

"Los moles del compuesto de (iii)/los moles de átomos metálicos" es preferentemente inferior a 1,7, más preferentemente inferior a 1,5. El límite inferior de "los moles del compuesto de (iii)/los moles de átomos metálicos" no está particularmente limitado, pero es, por ejemplo, de 0,001 o más.

El componente de alto punto de ebullición reciclado en la etapa (4) anterior preferentemente tiene "moles totales de los compuestos representados por la fórmula (1) anterior/moles de átomos metálicos" de 0,005 a 10, más preferentemente de 0,005 a 5, y más preferentemente de 0,005 a 4.

En la etapa de producir continuamente el carbonato de diarilo, los compuestos representados por la fórmula (1) se producen como subproductos y se acumulan y, por lo tanto, la productividad del carbonato de diarilo disminuye. Por lo tanto, mientras se hacen circular la composición de catalizador que contiene metal y los compuestos representados por la fórmula (1) incluidos en el residuo de destilación, parte de ellos se elimina, y la composición de catalizador que contiene metal o una composición A descrita más adelante se suministra a la etapa de producción, de modo que la producción se realiza en un entorno adaptado para satisfacer las condiciones (iv) a (vi) descritas anteriormente, con el fin de asegurar de manera estable la productividad del carbonato de diarilo. En la producción continua del carbonato de diarilo, la cantidad de compuestos acumulados representados por la fórmula (1) puede ser pequeña en la etapa inicial, pero también es posible añadir previamente los compuestos representados por la fórmula (1) a la composición de catalizador que contiene metal incluida en el residuo de destilación y hacerlos circular en la etapa de producción del carbonato de diarilo para satisfacer las condiciones (iv) a (vi) descritas anteriormente.

En el momento del inicio de la producción continua, los subproductos aún no se acumulan y, por lo tanto, se cumplen las condiciones (iv) a (vi) descritas anteriormente. Sin embargo, para producir de manera estable el carbonato de diarilo en la etapa de producción continua durante un tiempo prolongado, es necesario satisfacer continuamente las condiciones (iv) a (vi) descritas anteriormente.

Como ejemplo específico del método para controlar las condiciones (iv) a (vi), a continuación se describirá un caso en donde el compuesto representado por la fórmula (1) anterior es un éster de salicilato.

En la presente realización, cuando el carbonato de diarilo objetivo y el carbonato de alquilarilo producidos en una etapa intermedia (en lo sucesivo en el presente documento también descritos simplemente como "productos") coexisten con

una alta concentración de la composición de catalizador que contiene metal, o se ponen a alta temperatura durante mucho tiempo en la coexistencia de la composición de catalizador que contiene metal, se produce una gran cantidad de un éster de salicilato.

- 5 Para el caso en donde los productos coexistan con una alta concentración de la composición de catalizador que contiene metal, por ejemplo, se considera un caso como el que se describe a continuación.

10 En una etapa de producir un carbonato de diarilo, usando una composición de catalizador que contiene metal, generalmente, una mezcla de productos y la composición de catalizador que contiene metal se separa por destilación o similar, y la composición de catalizador que contiene metal se incluye en el residuo de la destilación se hace circular y se reutiliza. En ese momento, parte de los productos coexiste con una alta concentración de la composición de catalizador que contiene metal en una porción de recuperación de una columna de destilación.

15 Cuando el carbonato de alquilarilo y el carbonato de diarilo coexisten con una alta concentración de la composición de catalizador que contiene metal de esta manera, se proporciona un entorno en el que se produce fácilmente una gran cantidad de éster de salicilato. Por lo tanto, para suprimir la producción del éster de salicilato y satisfacer las condiciones (iv) a (vi) anteriores, es necesario controlar la concentración de la composición de catalizador que contiene metal, la temperatura de reacción y el tiempo de residencia en cada etapa.

20 Específicamente, en la etapa de separar los productos y concentrar la composición de catalizador que contiene metal incluida en el residuo de destilación, la concentración de la composición de catalizador que contiene metal se ajusta para que sea preferentemente del 20 % en masa o menos, más preferentemente del 10 % en masa o menos, en el líquido del residuo de destilación. El límite inferior de la concentración de la composición de catalizador que contiene metal es preferentemente del 0,05 % en masa.

25 Como otro ejemplo específico del método para controlar las condiciones (iv) a (vi) anteriores, se describirá un caso en donde el compuesto representado por la fórmula (1) anterior es un compuesto dihidroxiaromático.

30 Se considera que el compuesto dihidroxiaromático se produce particularmente mediante una mezcla de oxígeno en la materia prima procedente del aire. Por lo tanto, por ejemplo, cuando la materia prima se purifica previamente por destilación y a continuación se almacena en una atmósfera de nitrógeno para evitar la mezcla de oxígeno, se puede suprimir la producción del compuesto dihidroxiaromático. La cantidad de oxígeno contenida en todas las materias primas aplicadas en la etapa de producción es preferentemente de 500 ppm o menos, más preferentemente de 50 ppm o menos.

35 **(Análisis cuantitativo de compuestos de fórmula (1))**

En el método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con la presente realización, los compuestos representados por la fórmula (1) anterior producidos como subproductos pueden formar complejos estables con un componente metálico contenido en el catalizador de reacción. A continuación, el análisis cuantitativo de los compuestos representados por la fórmula (1) anterior es inexacto y, como resultado, el problema es que la relación molar de los compuestos representados por la fórmula (1) anterior con respecto a los átomos metálicos (los compuestos representados por la fórmula (1)/átomos metálicos) no se obtiene con precisión.

45 Como se ha descrito anteriormente, es importante realizar un análisis cuantitativo preciso de la mezcla que comprende los compuestos representados por la fórmula (1) anterior y la composición de catalizador que contiene metal y obtener con precisión la relación molar de los compuestos representados por la fórmula (1) anterior con respecto a átomos metálicos (los compuestos representados por la fórmula (1)/átomos metálicos).

50 Los ejemplos específicos del método para realizar un análisis cuantitativo preciso de la relación molar de los compuestos representados por la fórmula (1) anterior con respecto a átomos metálicos (los compuestos representados por la fórmula (1)/átomos metálicos) incluyen un método para añadir un aditivo para disociar los complejos anteriores (los compuestos representados por la fórmula (1) anterior) a la mezcla que comprende los compuestos representados por la fórmula (1) anterior producidos y la composición de catalizador que contiene metal, realizar un tratamiento, tal como filtración, según se requiera, y realizar un análisis cuantitativo por cromatografía de gases, cromatografía líquida de alto rendimiento, o similares, que usa un aparato de análisis general, en el método para producir el carbonato de diarilo.

60 El aditivo anterior se selecciona de acuerdo con el tipo de catalizador de reacción. Los ejemplos del aditivo anterior incluyen un ligando monodentado o polidentado capaz de coordinarse con los átomos metálicos, específicamente, agua, compuestos polihidroxi, compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, compuestos heterocíclicos que contienen azufre, alcoholes sustituidos con flúor y ácidos orgánicos sustituidos con flúor y, preferentemente, agua, catecol, fenantrolina, hexafluoroisopropanol y ácido trifluoroacético.

65 El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con la presente realización preferentemente comprende además la etapa de muestrear el componente de alto punto de ebullición reciclado en la etapa (4) anterior, añadir un ligando monodentado o polidentado capaz de coordinarse con los átomos metálicos, al componente de alto punto de ebullición muestreado anterior en 1 equivalente o más, preferentemente 3 equivalentes o más, con respecto a los átomos

metálicos en el mismo para preparar una muestra de análisis, y analizar la muestra de análisis para cuantificar los compuestos dados por (i) a (iii) incluidos en el componente de alto punto de ebullición anterior. Específicamente, el método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con la presente realización preferentemente comprende además la etapa de muestrear el componente de alto punto de ebullición reciclado en la etapa (4) anterior, añadir al menos un aditivo al componente de alto punto de ebullición muestreado anterior a 1 equivalente o más, preferentemente 3 equivalentes o más, con respecto a los átomos metálicos en el mismo para preparar una muestra de análisis, estando el aditivo seleccionado del grupo que consiste en agua, compuestos polihidroxi, compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, compuestos heterocíclicos que contienen azufre, alcoholes sustituidos con flúor y ácidos orgánicos sustituidos con flúor, y analizar la muestra de análisis por cromatografía de gases o líquida para cuantificar los compuestos dados por (i) a (iii) incluidos en el componente de alto punto de ebullición anterior.

El método para producir el carbonato de diarilo en la presente realización preferentemente comprende además la etapa de realizar un control para que los compuestos dados por (i) a (iii) incluidos en el componente de alto punto de ebullición reciclado en la etapa (4) anterior satisfagan las condiciones de (iv) a (vi), respectivamente, después de la etapa de cuantificación de los compuestos dados por (i) a (iii).

Los ejemplos de la etapa de realizar un control para que las condiciones de (iv) a (vi) se satisfagan incluyen la etapa de controlar la concentración de la composición de catalizador que contiene metal, la temperatura de reacción y el tiempo de residencia, e incluyen la etapa de evitar la mezcla de oxígeno en la materia prima procedente del aire particularmente cuando el compuesto representado por la fórmula (1) es un compuesto dihidroxiaromático, como se ha descrito anteriormente.

[Catalizador de reacción]

El catalizador de reacción usado en la presente realización es una composición de catalizador que contiene metal. La composición de catalizador que contiene metal es preferentemente una composición de catalizador que contiene metal que se disuelve en la solución de reacción o está presente en estado líquido, y es preferentemente una composición de catalizador que contiene metal que tiene al menos un enlace de metal-oxígeno-carbono.

En la composición de catalizador que contiene metal usada en la presente realización, la porción de metal es preferentemente un metal del Grupo 4, 5, 8, 13 o 14 de la tabla periódica, más preferentemente al menos un metal seleccionado del grupo que consiste de Ti, V, Zr, Fe, Al y Sn. Estos tienen una alta actividad catalítica y son los preferidos desde una perspectiva práctica.

La composición de catalizador que contiene metal es preferentemente una composición de metal alquiloxi que tiene un grupo alcoxi o una composición de metal ariloxi que tiene un grupo arilo. La composición de catalizador que contiene metal es preferentemente una composición de catalizador que contiene titanio. La composición de catalizador que contiene titanio se describirá en detalle más adelante.

La composición de catalizador que contiene metal usada en la presente realización comprende preferentemente al menos uno seleccionado de los compuestos representados por las siguientes fórmulas (D1), (D2) y (D3):



en donde M representa circonio, hierro o aluminio, Q representa un grupo alcoxi o un grupo ariloxi, n representa la valencia del metal M, m y n son cada uno un número entero de 1 o más, y $m = n$;



en donde Sn representa estaño, Z representa un grupo alquilo, O representa un átomo de oxígeno, T representa un grupo alcoxi o un grupo ariloxi, k es un número entero de 0 o 1, j y 1 son cada uno un número entero de 1 a 4, y $j + 2k + 1 = 4$; y



en donde V representa vanadio, O representa oxígeno, L representa un grupo alcoxi o un grupo ariloxi, s es un número entero de 0 o 1, t es un número entero de 3 a 5, y $2s + t = 5$.

El grupo alcoxi y el grupo ariloxi en las fórmulas (D1) a (D3) anteriores son los mismos que el grupo alcoxi y el grupo ariloxi de la composición de catalizador que contiene titanio descrita más adelante.

Los ejemplos específicos de la composición de catalizador que contiene circonio incluyen tetrametoxicirconio, tetraetoxicirconio, tetrapropoxicirconio (isómeros), tetrabutoxicirconio (isómeros) y tetrafenoxicirconio.

Los ejemplos específicos de la composición de catalizador que contiene hierro incluyen trimetoxihierro, trietoxihierro, tripropoxihierro (isómeros), tributoxihierro (isómeros) y trifenoxihierro.

Los ejemplos específicos de la composición de catalizador que contiene aluminio incluyen trimetoxialuminio, trietoxialuminio, tripropoxialuminio (isómeros), tributoxialuminio (isómeros) y trifenoxialuminio.

- 5 Los ejemplos específicos de la composición de catalizador que contiene estaño incluyen tetrametóxido de estaño, tetrabutóxido de estaño, tetrafenóxido de estaño, óxido metóxido de monobutilestaño, óxido etóxido de monobutilestaño, óxido propóxido de monobutilestaño (isómeros), butóxido de monobutilestaño (isómeros), pentóxido de monobutilestaño (isómeros), fenóxido de monobutilestaño, óxido metóxido de monooctilestaño, óxido etóxido de monooctilestaño, óxido propóxido de monooctilestaño (isómeros), butóxido de monooctilestaño (isómeros), pentóxido de monooctilestaño (isómeros), fenóxido de monooctilestaño, dimetóxido de dibutilestaño, dietóxido de dibutilestaño, dipropóxido de dibutilestaño (isómeros), dibutóxido de dibutilestaño (isómeros), dipentóxido de dibutilestaño (isómeros), difenóxido de dibutilestaño (isómeros), dimetóxido de dioctilestaño, dietóxido de dioctilestaño, dipropóxido de dioctilestaño (isómeros), dibutóxido de dioctilestaño (isómeros), dipentóxido de dioctilestaño (isómeros) y difenóxido de dioctilestaño (isómeros).
- 10
- 15 Los ejemplos específicos de la composición de catalizador que contiene vanadio incluyen pentametóxido de vanadio, pentaetóxido de vanadio, pentapropóxido de vanadio (isómeros), pentabutóxido de vanadio (isómeros), óxido trimetóxido de vanadio, óxido trietóxido de vanadio, óxido tripropóxido de vanadio (isómeros) y óxido tributóxido de vanadio (isómeros).

- 20 Para el catalizador que contiene metal descrito anteriormente, también se pueden aplicar aquellos que contienen dos o más tipos de metales.

La composición de catalizador que contiene titanio, entre las composiciones de catalizador que contienen metal usadas en la presente realización, se describirá en detalle como un ejemplo a continuación.

- 25 La composición de catalizador que contiene titanio es preferentemente una composición de oxititanio orgánico que tiene al menos un enlace R-O-Ti, en donde R representa un grupo orgánico que contiene de 1 a 20 átomos de carbono. La composición de catalizador que contiene titanio se disuelve preferentemente en la solución de reacción o está presente en estado líquido. La composición de catalizador que contiene titanio es preferentemente una composición de alquiloxititanio y/o una composición de ariloxititanio descrita más adelante. Además, la composición de catalizador que
- 30 contiene titanio usada en la presente realización es más preferentemente una composición que contiene titanio formada por un carbonato de diarilo y una composición de ariloxititanio. Como se han descrito anteriormente, las etapas (1) y/o (2) anteriores se realizan normalmente en presencia del catalizador de reacción.
- 35 Una cantidad de la composición de catalizador que contiene titanio usada para realizar el método para producir el carbonato de diarilo en la presente realización varía dependiendo de diversas condiciones, tales como el tipo de catalizador de reacción, las materias primas y la relación de cantidad de la materias primas, la temperatura de reacción y la presión de reacción, pero es preferentemente del 0,0001 al 50 % en masa, más preferentemente del 0,001 al 30 % en masa basándose en la masa total de las materias primas.

- 40 La composición de catalizador que contiene titanio se describirá en detalle a continuación.

(Composición de catalizador que contiene titanio)

- 45 La composición de catalizador que contiene titanio normalmente promueve la reacción de transesterificación en la etapa (1) y la reacción de transesterificación o de dismutación en la etapa (2). La composición de catalizador que contiene titanio usada en la presente realización es preferentemente una composición de oxititanio orgánico que tiene al menos un enlace R-O-Ti.

(Composición de oxititanio orgánico que tiene un enlace R-O-Ti)

- 50 La composición de oxititanio orgánico que tiene el enlace R-O-Ti es un oxititanio orgánico compuesto por un átomo de Ti tetravalente, en el que el átomo de Ti está sustituido por un grupo R-O-, en donde R representa un grupo orgánico.
- 55 Aquí, la "composición de oxititanio orgánico que tiene el enlace R-O-Ti" significa que no solo está presente un "oxititanio orgánico que tiene un enlace R-O-Ti", sino que también se puede mezclar una pluralidad de "oxititanios orgánicos que tienen un enlace R-O-Ti". Esto se debe al hecho de que es difícil identificar exactamente la estructura.

La composición de oxititanio orgánico puede ser un monómero o puede ser un polímero (polititanoxano orgánico).

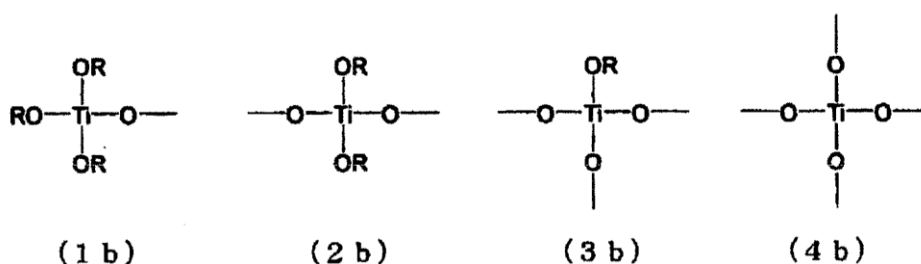
- 60 En el presente documento, el "polititanoxano" se refiere a un compuesto híbrido orgánico-inorgánico que comprende una estructura repetitiva Ti-O-Ti y un enlace R-O-Ti, en donde R representa un grupo orgánico. El átomo de Ti que constituye el polititanoxano es preferentemente tetravalente.

- 65 Para la estructura del polititanoxano, existen informes en los que se presume la estructura (por ejemplo, Kogyo Kagaku Zasshi (Journal of the Chemical Society of Japan, Industrial Chemistry Section), vol. 64, págs. 885-888 (1961), y Nature,

pág. 273-274 (1961)), e informes en los que supuestamente se detecta un enlace particular (por ejemplo, Ti-O-Ti) (por ejemplo, Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 2004-256719).

El polititanoxano usado en la presente realización es preferentemente un polititanoxano que comprende al menos un polititanoxano que comprende una unidad estructural seleccionada del grupo que consiste en las siguientes fórmulas generales (1b), (2b), (3b) y (4b). En otras palabras, el polititanoxano usado en la presente realización puede tener una estructura en la que las unidades estructurales dadas por las siguientes fórmulas se combinan para formar una estructura lineal, ramificada o cíclica a través de un enlace Ti-O-Ti entre sí, o una estructura que comprende una combinación de las mismas. Las fórmulas generales (1b), (2b), (3b) y (4b) son las siguientes:

[Fórmula 52]



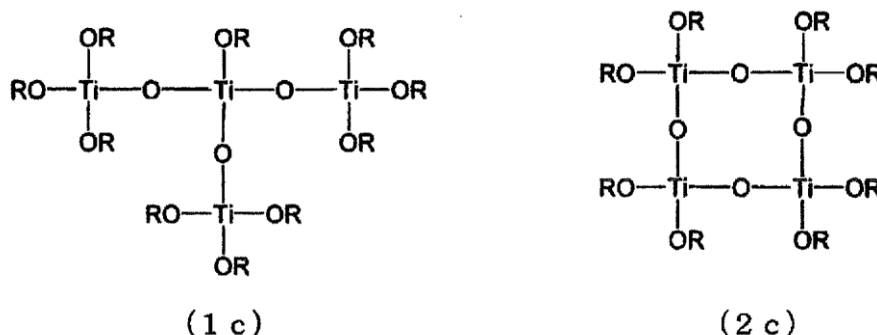
En las fórmulas (1b) a (4b) anteriores, R representa un grupo orgánico.

El grupo R es un grupo orgánico descrito en la Nomenclatura (Nomenclatura de Química Orgánica de la IUPAC) prescrita por la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada).

El polititanoxano orgánico anterior contiene una pluralidad de grupos R. Pueden ser iguales o diferentes.

Para la estructura que forma una estructura ramificada o cíclica, por ejemplo, se consideran los mostrados en las siguientes fórmulas (1c) y (2c).

[Fórmula 53]



Cuando se mencionan las Reglas de la IUPAC y las Reglas de nomenclatura prescritas por la IUPAC también mostradas en lo sucesivo en el presente documento (excepto en los casos en que se citan especialmente las Recomendaciones de la IUPAC de otros años y similares) en el presente documento a continuación, se menciona "Yukikagaku-Seikagaku Meimeiho (Organic Chemical and Biochemical Nomenclature)" (segunda edición revisada publicada en 1992, Nankodo Co., Ltd., Japón), que se basa en la edición que incluye todas las reglas de química orgánica y bioquímica, y las reglas de transliteración japonesas, publicadas como un volumen separado de "Kagaku no Ryoiki (The Area of Chemistry)" en 1980, basado en las Recommendations de 1979, y en el que se añaden todas las revisiones y recomendaciones posteriores.

"Orgánico" se refiere generalmente a un grupo de compuestos que son objetos de la nomenclatura desvelada en el libro.

Los objetos ("orgánicos") pueden ser objetos descritos en Recommendations publicado en 1993 (cuando es difícil obtener el libro descrito anteriormente publicado en Japón, se puede hacer referencia a Recommendations 1979 y Recommendations 1993).

Sin embargo, los compuestos "orgánicos" descritos anteriormente que son objetos de la Nomenclatura también incluyen compuestos organometálicos y complejos metálicos.

"Orgánico" y/o "grupos orgánicos" y/o "sustituyentes" y similares, y los compuestos usados en la presente realización se describirán a continuación en el presente documento. Están compuestos por un átomo que no incluye un átomo metálico y/o un semimetal, a menos que se especifique lo contrario.

Más preferentemente, en la presente realización se usan "compuestos orgánicos", "grupos orgánicos" y "sustituyentes" compuestos por un átomo seleccionado de H (átomo de hidrógeno), C (átomo de carbono), N (átomo de nitrógeno), O (átomo de oxígeno) y S (átomo de azufre).

En el presente documento se usan con frecuencia las limitaciones "alifático" y "aromático". De acuerdo con las Reglas de la IUPAC, se describe que los compuestos orgánicos se clasifican en compuestos alifáticos y compuestos aromáticos, y la definición de compuestos alifáticos es grupos según los compuestos alifáticos basándose en las Recommendations de la IUPAC de 1995.

En las Recommendations, los compuestos alifáticos se definen como "Compuestos de carbono acíclicos o cíclicos, saturados o insaturados, excluyendo los compuestos aromáticos".

Un grupo alifático que se usa a menudo en el presente documento es un grupo que comprende el compuesto alifático anterior.

Para un grupo, por ejemplo, la porción R obtenida al eliminar un átomo de hidrógeno del compuesto alifático RH se define como un grupo alifático monovalente.

Los grupos alifáticos y alifáticos incluyen todos los saturados e insaturados, y acíclicos y cíclicos, y se refieren a los "compuestos orgánicos", "grupos orgánicos" y "sustituyentes" anteriores compuestos por un átomo seleccionado de H (átomo de hidrógeno); C (átomo de carbono); N (átomo de nitrógeno); O (átomo de oxígeno); S (átomo de azufre); Si (átomo de silicio); y un átomo de halógeno seleccionado de Cl (átomo de cloro), Br (átomo de bromo) e I (átomo de yodo).

Un caso en donde un grupo aromático está unido a un grupo alifático, tal como un grupo aralquilo, a menudo se describe como "un grupo alifático sustituido por un grupo aromático" o "un grupo que comprende un grupo alifático al que se une un grupo aromático" de tal manera.

Esto se basa en la reactividad en la presente realización, y la naturaleza con respecto a la reacción de los grupos, tal como los grupos aralquilo, es extremadamente similar a la reactividad de los grupos alifáticos, en lugar de la aromaticidad.

Los grupos reactivos no aromáticos que incluyen grupos aralquilo y grupos alquilo se describen a menudo como "grupos alifáticos que pueden estar sustituidos aromáticamente", "grupos alifáticos sustituidos aromáticamente", "grupos alifáticos a los que se unen grupos aromáticos" o similares.

Cuando se describen las fórmulas generales de los compuestos usados en el presente documento, se usan las definiciones de acuerdo con las Reglas de Nomenclatura descritas anteriormente prescritas por la IUPAC. Sin embargo, en la descripción de los compuestos usados en la presente realización, para aclarar la característica de la estructura, se usan palabras acuñadas, tales como "polititanoxano orgánico" y "ariloxititanio", y para los nombres de grupos particulares y nombres compuestos ilustrados, a menudo se usan nombres triviales.

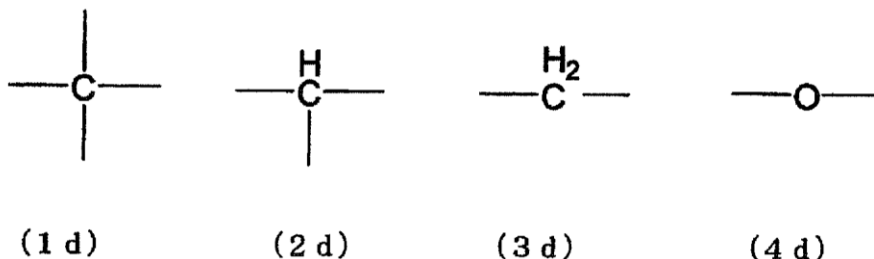
En el presente documento se describen a menudo el número de átomos y el número de sustituyentes. Todos representan cero o un número entero positivo (el cero suele ser un número entero positivo). Sin embargo, cuando se representa una fórmula de relación de composición, se usan números positivos.

Esta es una notación que se usa a menudo para la notación de compuestos inorgánicos y compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos.

El grupo R anterior es preferentemente un grupo compuesto por un átomo de carbono, un átomo de hidrógeno y/o un átomo de oxígeno, y es cualquiera de un grupo alifático, un grupo aromático y un grupo en el que un grupo alifático y un grupo aromático están unidos entre sí, y representa un grupo hidrocarburo acíclico, un grupo hidrocarburo cíclico (un grupo tal como, por ejemplo, un grupo hidrocarburo monocíclico, un grupo hidrocarburo policíclico condensado, un grupo hidrocarburo cíclico puentado, un grupo hidrocarburo espiro, un grupo hidrocarburo de ensamblaje anular, un grupo hidrocarburo cíclico con una cadena lateral, un grupo heterocíclico, un grupo espiro heterocíclico o un grupo heterocíclico puentado), un grupo en el que uno o más grupos seleccionados del grupo hidrocarburo acíclico anterior y el grupo hidrocarburo cíclico anterior están unidos, y un grupo en el que estos grupos están unidos a través de enlaces covalentes a un átomo no metálico particular (carbono u oxígeno).

El enlace covalente anterior al átomo no metálico particular (carbono u oxígeno) se refiere, por ejemplo, a un estado en el que un grupo representado por las siguientes fórmulas (1d) a (4d) y el grupo descrito anteriormente están unidos covalentemente entre sí.

[Fórmula 54]



5

Entre los grupos R como se ha descrito anteriormente, el grupo R usado preferentemente en la presente realización se selecciona del grupo que consiste en un grupo alifático, un grupo aromático, y un grupo en el que un grupo alifático y un grupo aromático están unidos entre sí, teniendo en cuenta que es menos probable que se produzca una reacción secundaria, y es preferentemente un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidrocarburo acíclico y un grupo hidrocarburo cíclico (un grupo hidrocarburo monocíclico, un grupo hidrocarburo policíclico condensado, un grupo hidrocarburo cíclico puenteado, un grupo hidrocarburo espiro, un grupo hidrocarburo de ensamblaje anular y un grupo hidrocarburo cíclico con una cadena lateral), y un grupo en el que al menos un grupo seleccionado del grupo está unido (grupos sustituidos entre sí), que contienen de 1 a 20 átomos de carbono.

15

Teniendo en cuenta la fluidez de la composición de oxititanio orgánico anterior que tiene el enlace R-O-Ti, y similares, el grupo R es preferentemente un grupo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, más preferentemente un grupo que contiene de 1 a 7 átomos de carbono.

20

Un grupo R más preferido es un grupo seleccionado de un grupo en el que al menos uno o más seleccionados del grupo que consiste en un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo y un grupo arilo están unidos entre sí, y un grupo en el que al menos uno o más seleccionados del grupo que consiste en un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo y un grupo arilo se forman a través de un enlace seleccionado de las fórmulas (1d) a (4d) anteriores.

25

Los ejemplos de tal grupo R incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (isómeros), un grupo butilo (isómeros), un grupo pentilo (isómeros), un grupo hexilo (isómeros), un grupo heptilo (isómeros), un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo cicloheptilo, un grupo ciclopropilmetilo, un grupo ciclobutilmetilo, un grupo ciclopentilmetilo, un grupo ciclohexilmetilo, un grupo fenilo, un grupo fenilmetilo, un grupo cresilo (isómeros), un grupo feniletilo, un grupo furfurilo y un grupo pirazilo.

30

Preferentemente, puede usarse una estructura monomérica que tiene una estructura (R-O)₄Ti, así como los diversos polititanoxanos descritos anteriormente que tienen el enlace R-O-Ti como la composición de oxititanio orgánico que tiene el enlace R-O-Ti usada en la presente realización. Es extremadamente difícil aislar el polititanoxano para determinar la estructura. Por lo tanto, en la presente realización, una composición que contiene al menos uno o más tipos de polititanoxano que tiene el enlace R-O-Ti está destinada a una composición de polititanoxano que tiene el enlace R-O-Ti.

35

La composición de polititanoxano anterior que tiene el enlace R-O-Ti es preferentemente una composición tal que el grado de polimerización promedio en moles es de 1,1 o más y de 12 o menos. El grado de polimerización promedio en moles se determina mediante la siguiente expresión matemática (1), usando el número de átomos de Ti contenidos en un polititanoxano individual que tiene un enlace R-O-Ti, que constituye la composición de polititanoxano, y la siguiente "relación molar".

40

La composición de polititanoxano comprende uno o más polititanoxanos que tienen un grado diferente de polimerización (el número de átomos de Ti en la molécula).

45

La "proporción molar" anterior se refiere a los moles de un polititanoxano que tiene un grado de polimerización individual con respecto a los moles totales de polititanoxanos en la composición de polititanoxano.

50

Por el "grado de polimerización promedio en moles" anterior, se entiende que se determina el producto de la relación molar de un polititanoxano que tiene un grado de polimerización individual y el grado de polimerización, y el producto se integra para todos los grados de polimerización para obtener un valor integrado. En otras palabras, la pregunta de cuántos átomos de Ti contiene una molécula de polititanoxano se responde como valor promedio.

[Expresión 1]

$$P_n = \sum_1^z (p_w \cdot m_w) \quad (1)$$

5 En la expresión matemática (1) anterior, P_n es un número positivo que representa el grado de polimerización promedio en moles.

10 z representa el número de tipos de polititanoxano que tienen un enlace R-O-Ti que tiene un grado de polimerización diferente contenido en la composición de polititanoxano que tiene el enlace R-O-Ti, y representa un número entero de 1 o más.

p_w es un número natural positivo que representa el número de átomos de Ti contenidos en una estructura molecular de polititanoxano w que tiene un enlace R-O-Ti contenido en la composición anterior.

15 m_w es la fracción molar de la estructura molecular w con respecto a la composición y satisface la expresión matemática (2):

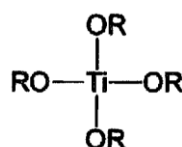
[Expresión 2]

$$1 = \sum_1^z m_w \quad (2)$$

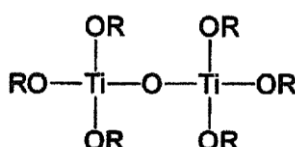
20 en donde z tiene el mismo significado que z descrito en la expresión matemática (1) anterior, y z representa el número de tipos de polititanoxano que tienen un enlace R-O-Ti que tiene un grado de polimerización diferente contenido en la composición de polititanoxano que tiene el enlace R-O-Ti, y representa un número entero de 1 o más.

25 Por ejemplo, en el caso de una composición que comprende 1 mol de un tetraalquiloxititanio representado por la siguiente fórmula (1e) y 1 mol de un polititanoxano representado por la siguiente fórmula (2e), el grado de polimerización promedio en moles es de 1,5. Las fórmulas (1e) y (2e) son las siguientes:

[Fórmula 55]



(1 e)



(2 e)

30 Cuando el polititanoxano descrito anteriormente se usa como catalizador para producir un carbonato de diarilo, el polititanoxano descrito anteriormente es preferentemente un polititanoxano que tiene un enlace R-O-Ti que comprende la menor cantidad posible de moléculas pequeñas y que tiene un alto grado de polimerización promedio en moles. Cuando se considera la fluidez, el grado de polimerización promedio en moles preferentemente no es muy alto. Por lo tanto, el grado de polimerización promedio en moles descrito anteriormente está preferentemente en el intervalo de 1,1 o más y 12 o menos, mucho más preferentemente en el intervalo de 2 o más y 8 o menos.

<Composición de alquiloxititanio>

40 Un ejemplo de la composición de oxititanio orgánico que tiene el enlace R-O-Ti usada como composición de catalizador que contiene titanio en la presente realización incluye una composición de alquiloxititanio. Particularmente, se prefiere una composición de polititanoxano que tenga un grupo alcoxi.

45 Un alquiloxititanio representa, entre los oxititanios orgánicos que constituyen las composiciones de oxititanio orgánico anteriores que tienen el enlace R-O-Ti, un oxititanio orgánico en el que el grupo R es un grupo alquilo, y el -O- que forma el enlace R-O-Ti es oxígeno unido al grupo alquilo.

50 Por lo tanto, las composiciones de alquiloxititanio son, entre las composiciones de oxititanio orgánico descritas anteriormente que tienen el enlace R-O-Ti, solo aquellas en las que R está limitado a un grupo alquilo, y solo aquellas que excluyen parte de las ilustraciones del grupo R (ilustraciones en las que R no es un grupo alquilo).

Los ejemplos de tal grupo R incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (isómeros), un grupo butilo (isómeros), un grupo pentilo (isómeros), un grupo hexilo (isómeros), un grupo heptilo (isómeros), un grupo octilo (isómeros), un grupo nonilo (isómeros) y un grupo decilo (isómeros). Los ejemplos de un grupo R preferido son un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (isómeros), un grupo butilo (isómeros) y un grupo pentilo (isómeros).

<Composición de cicloalquioxititanio>

Un ejemplo de la composición de oxititanio orgánico que tiene un enlace R-O-Ti usada como la composición de catalizador que contiene titanio en la presente realización incluye una composición de cicloalquioxititanio. Particularmente, se prefiere una composición de polititanoxano que tiene un grupo cicloalcoxi.

Un cicloalquioxititanio representa, entre los oxititanios orgánicos que constituyen las composiciones de oxititanio orgánico anteriores que tienen el enlace R-O-Ti, un oxititanio orgánico en el que el grupo R es un grupo cicloalquilo, y el -O- que forma el enlace R-O-Ti es oxígeno unido al grupo cicloalquilo.

Por lo tanto, las composiciones de cicloalquioxititanio son, entre los oxititanios orgánicos descritos anteriormente que tienen el enlace R-O-Ti, solo aquellas en las que R está limitado a un grupo cicloalquilo, y solo aquellas que excluyen parte de las ilustraciones del grupo R (ilustraciones en las que R no es un grupo cicloalquilo).

Los ejemplos de tal grupo R incluyen un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo cicloheptilo, un grupo ciclooctilo, un grupo ciclononilo y un grupo ciclodecilo. Los ejemplos de un grupo R preferido son un grupo ciclopentilo y un grupo ciclohexilo.

Las composiciones de oxititanio orgánico que tienen el enlace R-O-Ti usadas en la presente realización en las que el grupo R es un grupo alquilo y en las que el grupo R es un grupo cicloalquilo exhiben un comportamiento similar en las etapas (1) y (2) anteriores y, por lo tanto, la composición de cicloalquioxititanio descrita anteriormente se describirá a continuación con el mismo significado que la composición de alquioxititanio. (Exactamente, el grupo alquilo es ramificado y/o lineal, y el grupo cicloalquilo es cíclico, pero no hay diferencia en la reactividad y similares, y por lo tanto, tienen el mismo significado en el presente documento. De manera similar, un grupo en el que un grupo cicloalquilo y un grupo alquilo están unidos entre sí tiene el mismo significado).

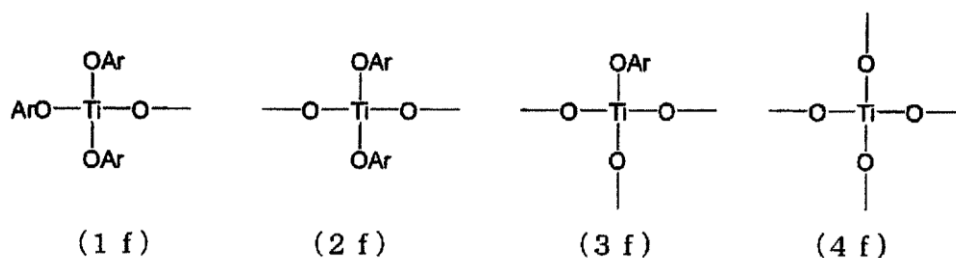
<Composición de ariloxititanio>

La composición de ariloxititanio usada como la composición de catalizador que contiene titanio en la presente realización representa, entre las composiciones de oxititanio orgánico anteriores que tienen el enlace R-O-Ti, una composición de oxititanio orgánico en la que el grupo R es un grupo que tiene un anillo aromático, y -O- que forma el enlace R-O-Ti es oxígeno unido al grupo que tiene un anillo aromático. Particularmente, se prefiere una composición de polititanoxano que tenga un grupo ariloxi.

Cuando el grupo anterior que tiene el anillo aromático se representa como un grupo Ar (es decir, un polititanoxano que tiene un grupo ariloxi se define como un polititanoxano que tiene un enlace Ar-O-Ti), un polititanoxano que tiene un grupo ariloxi se puede representar por la siguiente fórmula de acuerdo con la definición de la composición de polititanoxano anterior que tiene el enlace R-O-Ti.

La estructura del polititanoxano es diversa por la combinación de las fórmulas (1b) a (4b) anteriores (en el polititanoxano que tiene un grupo ariloxi, el grupo R en las fórmulas (1b) a (4b) anteriores es un grupo Ar), es decir, las siguientes fórmulas (1f) a (4f), como se ha descrito para el polititanoxano anterior que tiene el enlace R-O-Ti. Es difícil identificar la estructura por el método de análisis actual, y se supone que la estructura es una mezcla de diversas estructuras. Las fórmulas (1f) a (4f) son las siguientes:

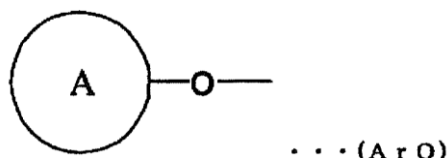
[Fórmula 56]



En las fórmulas (1f) a (4f) anteriores, Ar es un grupo que tiene un anillo aromático, el grupo Ar forma un enlace Ar-O-Ti, y el átomo de oxígeno del grupo ArO en el enlace representa un grupo unido al anillo aromático en el grupo Ar.

El grupo ariloxi anterior que constituye el ariloxititanio se representa preferentemente por la siguiente fórmula (ArO).

[Fórmula 57]



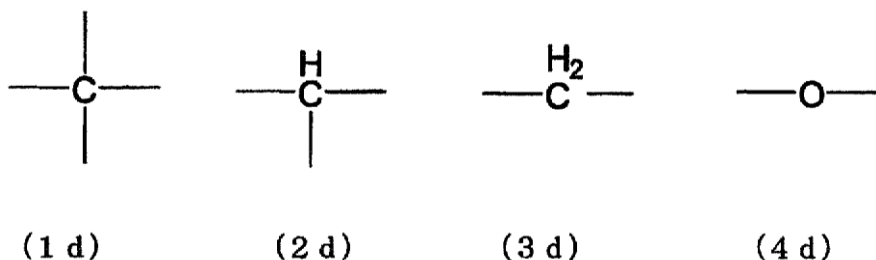
En la fórmula (ArO), el anillo A representa un grupo orgánico que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, que contiene un grupo aromático al que se une un átomo de oxígeno unido a Ti en cualquier posición manteniendo la aromaticidad, y puede ser un solo anillo o una pluralidad de anillos, o un anillo heterocíclico, y/o puede estar sustituido por otro sustituyente.

El anillo A a menudo se describe como un grupo Ar en el presente documento.

El grupo Ar no está particularmente limitado siempre que sea un grupo que tenga un anillo aromático. Los ejemplos del grupo Ar incluyen grupos compuestos por un átomo de carbono, un átomo de hidrógeno y/o un átomo de oxígeno, tal como un grupo aromático y un grupo en el que un grupo alifático y un grupo aromático están unidos entre sí. Los ejemplos más específicos incluyen grupos que tienen un anillo aromático, que son un grupo hidrocarburo acíclico, un grupo hidrocarburo cíclico (un grupo tal como, por ejemplo, un grupo hidrocarburo monocíclico, un grupo hidrocarburo policíclico condensado, un grupo hidrocarburo cíclico puenteado, un grupo hidrocarburo espiro, un grupo hidrocarburo de ensamblaje anular, un grupo hidrocarburo cíclico con una cadena lateral, un grupo heterocíclico, un grupo espiro heterocíclico o un grupo heterocíclico puenteado), un grupo en el que uno o más grupos seleccionados del grupo hidrocarburo acíclico anterior y el grupo hidrocarburo cíclico anterior están unidos, y un grupo en el que los grupos anteriores están unidos a través de enlaces covalentes a un átomo no metálico particular (carbono u oxígeno).

El enlace covalente anterior al átomo no metálico particular (carbono u oxígeno) es, por ejemplo, un estado en el que un grupo representado por las siguientes fórmulas (1d) a (4d) y el grupo descrito anteriormente están unidos covalentemente entre sí.

[Fórmula 58]



Entre dichos grupos Ar, el grupo Ar que se puede usar preferentemente en la presente realización se selecciona de un grupo aromático y un grupo en el que un grupo alifático y un grupo aromático están unidos entre sí, teniendo en cuenta que es menos probable que se produzca una reacción secundaria. Los ejemplos del grupo Ar que se pueden usar preferentemente en la presente realización incluyen un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidrocarburo acíclico y un grupo hidrocarburo cíclico (un grupo hidrocarburo monocíclico, un grupo hidrocarburo policíclico condensado, un grupo hidrocarburo cíclico puenteado, un grupo hidrocarburo espiro, un grupo hidrocarburo de ensamblaje anular y un grupo hidrocarburo cíclico con una cadena lateral), y un grupo en el que al menos un grupo seleccionado del grupo de estos grupos está unido (grupos sustituidos entre sí), que son grupos orgánicos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, preferentemente grupos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono.

Un grupo Ar más preferido es un grupo que tiene un anillo aromático, que es un grupo seleccionado de un grupo en el que al menos uno o más seleccionados del grupo que consiste en un grupo cicloalquilo y un grupo arilo están unidos entre sí, y un grupo en el que al menos uno o más seleccionados del grupo que consiste en un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo y un grupo arilo se forman a través de un enlace seleccionado de las fórmulas (1d) a (4d) descritas anteriormente.

Se prefiere adicionalmente un grupo que tiene 6 o 7 átomos de carbono.

Los ejemplos de dichos grupos Ar incluyen un grupo fenilo, un grupo cresilo (isómeros), un grupo xililo (isómeros) y un grupo naftilo.

Los ejemplos de grupos Ar preferidos son un grupo fenilo y un grupo cresilo (isómeros).

Cuando se usa la composición de ariloxititanio como catalizador de reacción en la producción del carbonato de diarilo en la presente realización, se prefiere que el grupo arilo que constituye el carbonato de diarilo, y el grupo arilo descrito anteriormente que constituye la composición de ariloxititanio sean el mismo tipo de grupo arilo (es decir, el grupo ariloxi que constituye la composición de ariloxititanio es el mismo grupo ariloxi que el grupo ariloxi que constituye el carbonato de diarilo).

Preferentemente, se puede usar una estructura monomérica que tiene una estructura $(\text{Ar-O})_4\text{Ti}$, así como el polititanoxano anterior que tiene el enlace Ar-O-Ti como la composición de ariloxititanio usada en la presente realización. Como se ha descrito previamente, es extremadamente difícil aislar el polititanoxano para determinar la estructura. El polititanoxano que tiene el enlace Ar-O-Ti usado en la presente realización es una composición de polititanoxano que tiene un enlace Ar-O-Ti, que contiene al menos uno o más tipos de polititanoxano que tienen un enlace Ar-O-Ti.

Preferentemente, la composición de polititanoxano anterior que tiene el enlace Ar-O-Ti es una composición tal que un grado de polimerización promedio en moles es de 1,1 o más y 12 o menos. El grado de polimerización promedio en moles se determina mediante la siguiente expresión matemática (1), usando el número de átomos de Ti contenidos en un polititanoxano individual que tiene un enlace Ar-O-Ti, que constituye la composición de polititanoxano, y la siguiente "relación molar".

La composición de polititanoxano comprende uno o más polititanoxanos que tienen un grado diferente de polimerización (el número de átomos de Ti en la molécula).

La "proporción molar" anterior se refiere a los moles de un polititanoxano que tiene un grado de polimerización individual con respecto a los moles totales de polititanoxanos en la composición de polititanoxano.

Por el "grado de polimerización promedio en moles" anterior, se entiende que se determina el producto de la relación molar de un polititanoxano que tiene un grado de polimerización individual y el grado de polimerización, y el producto se integra para todos los grados de polimerización para obtener un valor integrado. En otras palabras, la pregunta de cuántos átomos de Ti contiene una molécula de polititanoxano se responde como valor promedio.

[Expresión 3]

$$P_n = \sum_{i=1}^z (p_w \cdot m_w) \quad \dots (1)$$

En la expresión matemática (1) anterior, P_n es un número positivo que representa el grado de polimerización promedio en moles.

z representa el número de tipos de polititanoxano que tienen un enlace Ar-O-Ti que tiene un grado de polimerización diferente contenido en la composición de polititanoxano que tiene el enlace Ar-O-Ti, y representa un número entero de 1 o más.

p_w es un número natural positivo que representa el número de átomos de Ti contenidos en una estructura molecular de polititanoxano w que tiene un enlace Ar-O-Ti contenido en la composición anterior.

m_w es la fracción molar de la estructura molecular w anterior con respecto a la composición y satisface la siguiente expresión matemática (2).

El total de las fracciones molares es de 1 (el lado izquierdo).

[Expresión 4]

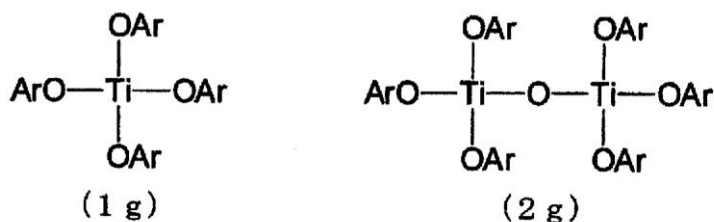
$$1 = \sum_{i=1}^z m_w \quad \dots (2)$$

En la expresión matemática (2) anterior, z tiene el mismo significado que z descrito en la expresión matemática (1) anterior, y z representa el número de tipos de polititanoxano que tienen un enlace Ar-O-Ti que tiene un grado de polimerización

diferente contenido en la composición de polititanoxano que tiene el enlace Ar-O-Ti, y representa un número entero de 1 o más.

- 5 Por ejemplo, en el caso de una composición que comprende 1 mol de un tetraariloxititanio representado por la siguiente fórmula (1g) y 1 mol de un polititanoxano representado por la siguiente fórmula (2g), el grado de polimerización promedio en moles es de 1,5.

[Fórmula 59]



- 10 Cuando se usa la composición de ariloxititanio como catalizador de reacción para el método de producción de un carbonato de diarilo en la presente realización, se prefiere un polititanoxano que tiene un enlace Ar-O-Ti que comprende la menor cantidad posible de moléculas pequeñas y que tiene un alto grado de polimerización promedio en moles. Cuando se tiene en cuenta la fluidez, el grado de polimerización preferentemente no es muy alto.

- 15 Por lo tanto, el grado de polimerización promedio en moles descrito anteriormente está preferentemente en el intervalo de 1,1 o más y 12 o menos, más preferentemente en el intervalo de 2 o más y 8 o menos.

- 20 La composición de catalizador que contiene titanio usada en la presente realización es más preferentemente una composición que contiene titanio que comprende la composición de ariloxititanio descrita anteriormente y carbonato de diarilo. La composición que contiene titanio anterior se puede obtener mezclando la composición de ariloxititanio y el carbonato de diarilo y por un método descrito más adelante. La composición de ariloxititanio anterior se puede obtener, por ejemplo, haciendo reaccionar la composición de alquiloxtitanio descrita anteriormente con un compuesto monohidroxiaromático descrito más adelante.

- 25 El carbonato de diarilo que es la materia prima para obtener la composición de catalizador que contiene titanio anterior es similar al descrito en los párrafos de la etapa (2) anterior.

El titanio que constituye la composición de ariloxititanio anterior es preferentemente tetravalente.

- 30 La composición de ariloxititanio anterior preferentemente tiene 1 o más y 4 o menos grupos ariloxi por átomo de titanio.

(Método para producir una composición de catalizador que contiene titanio)

- 35 La composición de catalizador que contiene titanio usada en la presente realización se puede producir, por ejemplo, mediante el siguiente método. En primer lugar, la composición de alquiloxtitanio descrita anteriormente se hace reaccionar con el compuesto monohidroxiaromático descrito más adelante para obtener una composición de ariloxititanio. En ese momento, se produce ROH correspondiente al grupo alquiloxi y, por lo tanto, se compara el punto de ebullición de ROH y el compuesto monohidroxiaromático para seleccionar una composición de alquiloxtitanio y un compuesto monohidroxiaromático usado que sean adecuados para su uso.

40

<Compuesto monohidroxiaromático>

Se describirá el compuesto monohidroxiaromático usado.

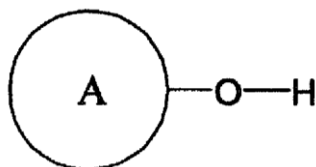
- 45 El compuesto monohidroxiaromático es un compuesto monohidroxiaromático representado por la fórmula (1h):



en donde el grupo Ar es un anillo A dado por la fórmula (2h):

50

[Fórmula 61]



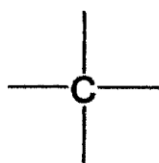
(2 h)

En la fórmula (2h) anterior, el anillo A representa un grupo orgánico que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, que comprende un grupo aromático al que se une un átomo de oxígeno que forma un grupo OH en cualquier posición manteniendo la aromaticidad, y puede ser un solo anillo o una pluralidad de anillos, o un anillo heterocíclico, y/o puede estar sustituido por otro sustituyente.

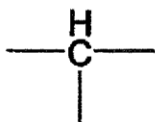
El grupo Ar no está particularmente limitado siempre que sea un grupo que tenga un anillo aromático. Los ejemplos del grupo Ar incluyen grupos compuestos por un átomo de carbono, un átomo de hidrógeno y/o un átomo de oxígeno, tal como un grupo aromático y un grupo en el que un grupo alifático y un grupo aromático están unidos entre sí. Los ejemplos más específicos incluyen grupos que tienen un anillo aromático, que son un grupo que comprende un grupo hidrocarburo acíclico o un grupo hidrocarburo cíclico (por ejemplo, un grupo hidrocarburo monocíclico, un grupo hidrocarburo policíclico condensado, un grupo hidrocarburo cíclico puenteado, un grupo hidrocarburo espiro, un grupo hidrocarburo de ensamblaje anular, un grupo hidrocarburo cíclico con una cadena lateral, un grupo heterocíclico, un grupo espiro heterocíclico y un grupo heterocíclico puenteado), un grupo en el que uno o más grupos seleccionados del grupo hidrocarburo acíclico anterior y el grupo hidrocarburo cíclico anterior están unidos, y un grupo en el que los grupos anteriores están unidos a través de enlaces covalentes a un átomo no metálico particular (carbono u oxígeno).

El enlace covalente anterior al átomo no metálico particular (carbono u oxígeno) es, por ejemplo, un estado en el que un grupo representado por las siguientes fórmulas (1d) a (4d) y el grupo descrito anteriormente están unidos covalentemente entre sí.

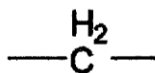
[Fórmula 62]



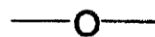
(1 d)



(2 d)



(3 d)



(4 d)

Entre dichos grupos Ar, el grupo Ar que se puede usar preferentemente en la presente realización se selecciona de un grupo aromático y un grupo en el que un grupo alifático y un grupo aromático están unidos entre sí, teniendo en cuenta que es menos probable que se produzca una reacción secundaria. Los ejemplos del grupo Ar que se pueden usar preferentemente en la presente realización incluyen un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidrocarburo acíclico y un grupo hidrocarburo cíclico (un grupo hidrocarburo monocíclico, un grupo hidrocarburo policíclico condensado, un grupo hidrocarburo cíclico puenteado, un grupo hidrocarburo espiro, un grupo hidrocarburo de ensamblaje anular y un grupo hidrocarburo cíclico con una cadena lateral), y un grupo en el que al menos un grupo seleccionado del grupo está unido (grupos sustituidos entre sí), que son grupos orgánicos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, preferentemente grupos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono. Un grupo Ar preferido adicional es un grupo que tiene un anillo aromático, que es un grupo seleccionado de un grupo en el que al menos uno o más seleccionados del grupo que consiste en un grupo cicloalquilo y un grupo arilo están unidos entre sí, y un grupo en el que al menos uno o más seleccionados del grupo que consiste en un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo y un grupo arilo se forman a través de un enlace seleccionado de (1d) a (4d) anteriores.

Los ejemplos de dichos grupos Ar incluyen un grupo fenilo, un grupo cresilo (isómeros), un grupo xililo (isómeros) y un grupo naftilo.

Los ejemplos de grupos Ar preferidos son un grupo fenilo y un grupo cresilo (isómeros), más preferentemente un grupo que tiene 6 o 7 átomos de carbono.

Cuando ROH tiene un punto de ebullición más bajo que el de ArOH, ROH se elimina fácilmente por destilación y, por lo tanto, se seleccionan un oxititanio orgánico que tiene un grupo alcoxi (grupo R-O-) y un compuesto hidroxiaromático (ArOH) de tal forma que ROH tenga un punto de ebullición más bajo que el de ArOH.

En este caso, el grupo R preferido es preferentemente un grupo que tiene un pequeño número de átomos de carbono debido a su fácil eliminación.

El grupo R es preferentemente un grupo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, más preferentemente un grupo alquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, teniendo en cuenta la fluidez del oxititanio orgánico que tiene el grupo R-O-, e incluso más preferentemente un grupo propilo (isómeros), un grupo butilo (isómeros), un grupo pentilo (isómeros) o un grupo hexilo (isómeros).

Para el compuesto hidroxiaromático, se pueden usar preferentemente fenoles y cresol (isómeros), considerando el valor de utilidad industrial.

La combinación más preferida del grupo R y el grupo Ar es un caso en donde el grupo R es un grupo R seleccionado de un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo n-pentilo y un grupo isopentilo, y el grupo Ar es un grupo fenilo.

A continuación, se describirá una cantidad de la composición de alquiloxititanio y el compuesto monohidroxiaromático usado.

La cantidad del compuesto monohidroxiaromático usado es preferentemente de 1 a 50 equivalentes molares, más preferentemente de 5 a 30 equivalentes molares, con respecto a los moles totales de grupos alcoxi contenidos en la composición de alquiloxititanio y se determina por el tamaño del reactor, y similares.

Si se incluye una gran cantidad de compuestos polihidroxi (por ejemplo, catecol, trihidroxifenol y ácido salicílico) en el compuesto monohidroxiaromático, estos compuestos polihidroxi reaccionan con el alquiloxititanio y la cantidad de ariloxititanio objetivo producido disminuye. Por lo tanto, el contenido de estos compuestos polihidroxi es preferentemente de 0,01 o menos, más preferentemente 0,001 o menos, en términos de la relación molar de los compuestos polihidroxi con respecto a átomos de titanio.

Como método para obtener la composición de ariloxititanio, por ejemplo, en primer lugar, la composición de alquiloxititanio descrita anteriormente se suministra a un reactor en una atmósfera de nitrógeno y, a continuación, se suministra el compuesto monohidroxiaromático. A continuación, la mezcla en el reactor anterior se calienta y se hace reaccionar a presión normal para obtener la composición de ariloxititanio. La temperatura de calentamiento es preferentemente de 0 a 300 °C, más preferentemente de 20 a 250 °C, y más preferentemente de 50 a 200 °C. El tiempo de calentamiento es preferentemente de 0,01 a 500 h, más preferentemente de 0,1 a 300 h, y más preferentemente de 0,5 a 200 h. El alcohol producido por la reacción se recupera según sea necesario.

La composición de catalizador que contiene titanio usada en la presente realización se puede obtener, por ejemplo, mediante un método como se describe a continuación.

En primer lugar, se suministra un carbonato de diarilo a la composición de ariloxititanio obtenida por el método anterior o la composición de ariloxititanio descrita anteriormente, y la mezcla en el reactor se calienta. La temperatura de calentamiento es preferentemente de 100 a 300 °C, más preferentemente de 120 a 270 °C, y más preferentemente de 150 a 250 °C. El tiempo de calentamiento es preferentemente de 0,1 a 500 h, más preferentemente de 0,2 a 300 h, y más preferentemente de 0,5 a 200 h.

A continuación, la presión del reactor anterior se reduce y se evapora el carbonato de diarilo que incluye un componente de bajo punto de ebullición y, por lo tanto, se puede obtener la composición de catalizador que contiene titanio. Los átomos de titanio que constituyen la composición de ariloxititanio anterior tienen preferentemente un contenido del 0,1 al 20 % en masa, más preferentemente del 1 al 15 % en masa, preferentemente adicionalmente del 1 al 12 % en masa, y particularmente preferentemente del 1 al 10 % en masa, basándose en el 100 % en masa de la composición de catalizador que contiene titanio anterior. Añadiendo apropiadamente el carbonato de diarilo, la concentración de titanio en la composición de catalizador que contiene titanio se puede ajustar para que esté en el intervalo anterior.

Los ejemplos específicos de la composición de alquiloxititanio que es la materia prima para obtener la composición de ariloxititanio anterior incluyen tetrametóxido de titanio, tetrakisopropóxido de titanio y tetrabutóxido de titanio. Estos compuestos que contienen titanio también se pueden usar preferentemente en forma de polititanoxano como se ha descrito anteriormente, mediante hidrolización parcial.

[Composición A]

La composición A usada en la presente realización es una composición que comprende el carbonato de diarilo y la composición de ariloxititanio que se han descrito anteriormente, y un compuesto representado por las fórmulas (X) y/o (Y) descritas más adelante.

La composición A anterior se forma preferentemente usando el carbonato de diarilo y la composición de ariloxititanio. Específicamente, por ejemplo, la composición A anterior se puede obtener calentando la composición de catalizador que contiene titanio descrita anteriormente.

Cuando se calienta la composición de catalizador que contiene titanio descrita anteriormente, se produce un producto que tiene un punto de ebullición más alto que el del carbonato de diarilo anterior (en lo sucesivo en el presente documento también descrito como "producto de alto punto de ebullición"), y se obtiene la composición A que comprende el producto de alto punto de ebullición. Los ejemplos del producto de alto punto de ebullición incluyen un compuesto representado por la fórmula (X) descrita más adelante. Los presentes inventores suponen que la estabilidad de la composición de catalizador que contiene titanio descrita anteriormente aumenta mediante la producción de tal producto de alto punto de ebullición.

Las etapas (1) y/o (2) anteriores se realizan preferentemente en presencia de la composición A anterior. Usando la composición A formada de esta manera, en las etapas (1) y/o (2) anteriores, el carbonato de diarilo se puede producir de manera estable y eficiente durante un largo período sin obstrucciones.

En el método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con la presente realización, en las etapas (1) y/o (2) anteriores, la producción del carbonato de diarilo se inicia preferentemente suministrando la composición A anterior.

La composición A anterior tiene una relación de los moles totales de los compuestos representados por las fórmulas (X) e (Y) descritas más adelante con respecto a los moles de átomos de titanio (el total de los compuestos representados por las fórmulas (X) e (Y)/átomos de titanio) de 0,005 a 4, preferentemente de 0,005 a 3, y más preferentemente de 0,005 a 2.

La relación de los moles totales de los compuestos representados por las fórmulas (X) e (Y) con respecto a los moles de átomos de titanio (el total de los compuestos representados por las fórmulas (X) e (Y)/átomos de titanio) se puede controlar ajustando apropiadamente el tipo y la concentración de la composición de catalizador que contiene titanio, las condiciones de calentamiento de la composición de catalizador que contiene titanio, y similares. Específicamente, la relación se puede controlar produciendo el producto de alto punto de ebullición en el intervalo de temperatura de calentamiento y tiempo de calentamiento que se describen más adelante, usando la composición de catalizador que contiene titanio descrita anteriormente.

Al controlar la relación de los moles totales de los compuestos representados por las fórmulas (X) e (Y) con respecto a los moles de átomos de titanio de esta manera, se suprime la obstrucción del aparato de reacción con el catalizador, y el carbonato de diarilo se puede producir de manera estable con alta eficiencia.

El titanio que constituye la composición de ariloxititanio anterior preferentemente tiene un contenido del 0,1 al 20 % en masa, más preferentemente del 1 al 15 % en masa, preferentemente adicionalmente del 1 al 12 % en masa, y particularmente preferentemente del 1 al 10 % en masa, basándose en el 100 % en masa de la composición A anterior. Añadiendo apropiadamente el carbonato de diarilo, el contenido de titanio en la composición anterior se puede ajustar para que esté en el intervalo anterior.

El titanio que constituye la composición de ariloxititanio anterior es preferentemente titanio tetravalente.

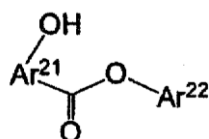
La composición de ariloxititanio anterior preferentemente tiene 1 o más y 4 o menos grupos ariloxi por átomo de titanio.

(Compuestos representados por las fórmulas (X) e (Y))

La composición A usada en la presente realización contiene el compuesto representado por las siguientes fórmulas (X) y/o (Y).

Cualquiera de los compuestos representados por las siguientes fórmulas (X) e (Y) es un tipo de producto que tiene un punto de ebullición más alto que el del carbonato de diarilo (en lo sucesivo en el presente documento también descrito como "producto de alto punto de ebullición") que se produce calentando la composición de catalizador que contiene titanio descrita anteriormente. Las fórmulas (X) e (Y) son las siguientes:

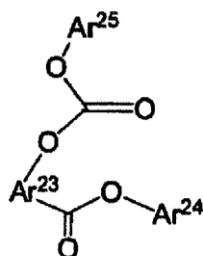
[Fórmula 63]



(X)

en donde Ar^{21} representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, Ar^{22} representa un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y dos sustituyentes en Ar^{21} se sitúan en una posición orto entre sí; y

[Fórmula 64]



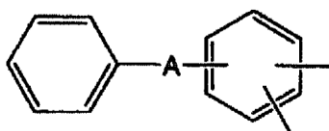
(Y)

en donde Ar^{23} representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, Ar^{24} y Ar^{25} representan independientemente cada uno un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y dos sustituyentes en Ar^{23} se sitúan en una posición orto entre sí.

Los ejemplos de Ar^{21} y Ar^{23} anteriores incluyen un grupo fenileno y diversos grupos alquilfenileno, tales como fenileno, metilfenileno (isómeros), dimetilfenileno (isómeros), trimetilfenileno (isómeros), tetrametilfenileno, etilfenileno (isómeros), dietilfenileno (isómeros), metiletilfenileno (isómeros), pentilfenileno (isómeros), hexilfenileno (isómeros) y ciclohexilfenileno (isómeros); diversos grupos alcoxifenileno, tales como metoxifenileno (isómeros), etoxifenileno (isómeros) y butoxifenileno (isómeros); diversos grupos fenileno halogenados, tales como fluorofenileno (isómeros), clorofenileno (isómeros), bromofenileno (isómeros), cloro(metil)fenileno (isómeros) y diclorofenileno (isómeros); diversos grupos fenileno sustituidos dados por la siguiente fórmula (Za); y un grupo naftileno y diversos grupos naftileno sustituidos, tales como naftileno (isómeros), metilnaftileno (isómeros), dimetilnaftileno (isómeros), cloronaftileno (isómeros), metoxinaftileno (isómeros) y cianonaftileno (isómeros).

Ar^{22} , Ar^{24} y Ar^{25} corresponden al Ar^{13} del carbonato de diarilo descrito anteriormente. La fórmula (Za) es la siguiente:

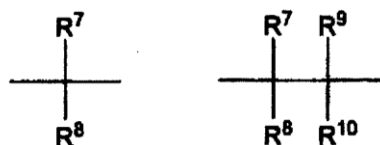
[Fórmula 65]



(Z a)

en donde A representa cualquier grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en un enlace sencillo, -O-, -S-, -CO-, -SO₂-, un grupo alquileo o un grupo alquileo sustituido dado por la siguiente fórmula (Za-1), y un grupo cicloalquileo dado por la siguiente fórmula (Za-2), y el anillo aromático puede estar sustituido por un sustituyente, tal como un grupo alquilo inferior, un grupo alcoxi inferior, un grupo éster, un grupo hidroxí, un grupo nitro, un halógeno o un grupo ciano. Las fórmulas (Za-1) y (Za-2) son las siguientes:

[Fórmula 66]



(Z a - 1)

en donde R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo o un grupo aralquilo, y pueden estar sustituidos con un átomo de halógeno o un grupo alcoxi; y

[Fórmula 67]



(Z a - 2)

en donde k es un número entero de 3 a 11, y el átomo de hidrógeno puede estar sustituido por un grupo alquilo inferior, un grupo arilo o un átomo de halógeno.

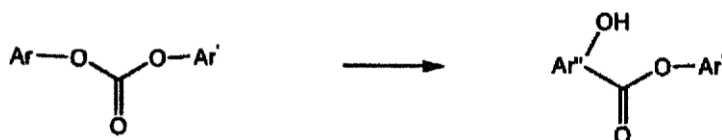
En el método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con la presente realización, el compuesto dado por la fórmula (X) anterior se produce como subproducto por la aparición de una reacción de transposición de Fries en presencia de la composición de catalizador que contiene titanio. Los compuestos dados por las fórmulas (X) e (Y) anteriores pueden prepararse previamente y contenerse.

A continuación se describirá el caso en donde el compuesto dado por la fórmula (X) anterior se produce como subproducto por la reacción de transposición de Fries en presencia de la composición de catalizador que contiene titanio.

La composición de catalizador que contiene titanio anterior tiene la función de mejorar significativamente las velocidades de reacción de las reacciones de transesterificación y dismutación, y así se puede lograr una mayor productividad del carbonato de diarilo.

Sin embargo, se produce una reacción secundaria debida a la transposición de Fries dada por la siguiente fórmula (c) en presencia de la composición de catalizador que contiene titanio. La fórmula (c) es la siguiente:

[Fórmula 68]



(El grupo OH se encuentra en una posición orto)

(c)

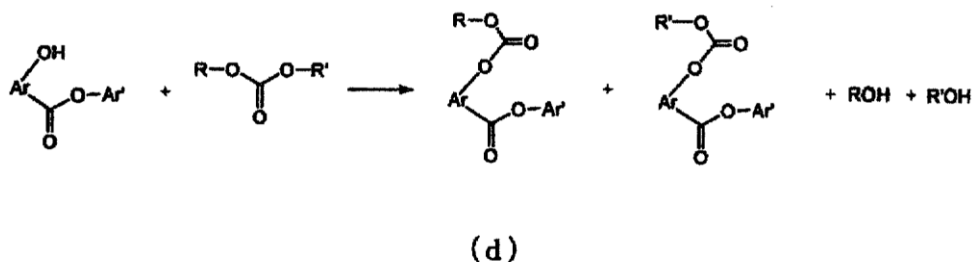
en donde Ar y Ar' representan un grupo arilo, y Ar'' representa un grupo arileno.

El éster de salicilato producido por la fórmula (c) anterior es generalmente el compuesto representado por la fórmula (X) anterior.

La producción del éster de salicilato por la reacción secundaria descrita anteriormente aumenta a medida que aumenta la temperatura del entorno. Además, el éster de salicilato tiene un alto punto de ebullición y, por lo tanto, no se separa por destilación de la composición de catalizador que contiene titanio que tiene de manera similar un alto punto de ebullición. Como resultado, el éster de salicilato coexiste fácilmente con la composición de catalizador que contiene titanio.

Tal éster de salicilato reacciona con un carbonato para producir un carbonato de éster de salicilato correspondiente a la fórmula (Y), como se da por la fórmula (d):

[Fórmula 69]



en donde Ar representa un grupo arileno que tiene sustituyentes en una posición orto entre sí, R y R' representan un grupo alquilo o un grupo arilo, y Ar' representa un grupo arilo.

El compuesto representado por la fórmula (X) anterior se puede obtener, por ejemplo, por la reacción del carbonato de diarilo correspondiente y la composición de ariloxititanio.

Las condiciones de la reacción para obtener los compuestos dados por las fórmulas (X) e (Y) anteriores se describirán en detalle a continuación.

La temperatura de reacción varía dependiendo del tipo y la concentración de la composición de catalizador que contiene titanio, pero es preferentemente 100 °C o más y 300 °C o menos, más preferentemente 150 °C o más y 250 °C o menos, y más preferentemente 180 °C o más y 250 °C o menos. La presión de reacción es preferentemente de 0,1 o más y 2,0 × 10⁷ Pa o menos, más preferentemente 0,2 o más y 1,0 × 10⁷ Pa o menos, y más preferentemente 0,5 o más y 5,0 × 10⁶ Pa o menos.

Además, el tiempo de reacción varía dependiendo de la temperatura de reacción y el tipo de composición de catalizador que contiene titanio, pero es preferentemente 0,1 horas o más y 500 horas o menos, más preferentemente 0,2 horas o más y 300 horas o menos, y más preferentemente 0,5 horas o más y 250 horas o menos.

Al producir los compuestos dados por las fórmulas (X) e (Y) anteriores en las condiciones de reacción anteriores, la composición A se puede ajustar para que tenga la relación de los moles totales de los compuestos representados por las fórmulas (X) e (Y) anteriores con respecto a los moles de átomos de titanio (el total de los compuestos representados por las fórmulas (X) e (Y)/átomos de titanio) de 0,005 a 4. Como resultado, la estabilidad de la composición de catalizador que contiene titanio descrita anteriormente aumenta.

Cuando se usa la composición de catalizador que contiene titanio ajustada de esta manera como catalizador de reacción en el método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con la presente realización, el catalizador de reacción no se insolubiliza ni se une a la superficie de la pared de la tubería en la alimentación, lo que no lleva a ningún problema, tal como la obstrucción.

En el método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con la presente realización, los compuestos representados por las fórmulas (X) e (Y) anteriores producidos como subproductos pueden formar complejos estables con el componente metálico contenido en el catalizador. A continuación, el análisis cuantitativo de los compuestos representados por las fórmulas (X) e (Y) anteriores en las composiciones es inexacto y, como resultado, surge el problema de que la relación de los moles totales de los compuestos representados por las fórmulas (X) e (Y) anteriores con respecto a los moles de átomos de titanio (el total de los compuestos representados por las fórmulas (X) e (Y)/átomos de titanio) no se obtiene con precisión.

Como se ha descrito anteriormente, es importante realizar un análisis cuantitativo preciso de la mezcla que comprende los compuestos representados por las fórmulas (X) e (Y) anteriores y la composición de catalizador que contiene titanio y obtener con precisión la relación de los moles totales de los compuestos representados por las fórmulas (X) e (Y) anteriores con respecto a los moles de átomos de titanio (el total de los compuestos representados por las fórmulas (X) e (Y)/átomos de titanio).

- Los ejemplos específicos del método para realizar un análisis cuantitativo preciso de la mezcla que comprende los compuestos representados por las fórmulas (X) e (Y) anteriores y la composición de catalizador que contiene titanio incluyen un método para añadir un aditivo para disociar los complejos anteriores a la mezcla que comprende los compuestos representados por las fórmulas (X) e (Y) anteriores producidos y la composición de catalizador que contiene titanio, realizar un tratamiento, tal como filtración, según se requiera, y realizar un análisis cuantitativo por cromatografía de gases o cromatografía líquida de alto rendimiento que usa un aparato de análisis general, en el método para producir el carbonato de diarilo.
- El aditivo anterior se selecciona de acuerdo con el tipo de composición de ariloxititanio que constituye el catalizador. Los ejemplos del aditivo anterior incluyen agua, compuestos polihidroxi, compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, compuestos heterocíclicos que contienen azufre, alcoholes sustituidos con flúor y ácidos orgánicos sustituidos con flúor y, preferentemente, agua, catecol, fenantrolina, hexafluoroisopropanol y ácido trifluoroacético. La cantidad del aditivo con respecto a los compuestos representados por las fórmulas (X) e (Y) anteriores varía dependiendo del metal que constituye el catalizador, pero normalmente es de 1 o más equivalentes, preferentemente de 3 equivalentes o más.

[Aparato de reacción y similares]

- Un aparato de reacción para realizar el método para producir el carbonato de diarilo en la presente realización no está particularmente limitado, y se usan aparatos de reacción de diversos tipos conocidos, por ejemplo, un tanque de agitación, un tanque de agitación con impulsores multietapa, una columna de destilación multietapa y una combinación de los mismos.
- En el método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con la presente realización, las reacciones en las etapas (1) y (2) anteriores se realizan preferentemente usando un aparato de reacción que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un tanque de agitación, un tanque de agitación con impulsores multietapa, una columna rellena, una columna de destilación, una columna de destilación multietapa, una columna de destilación multietapa continua, un reactor que comprende un soporte interno y un reactor de circulación forzada.
- Estos aparatos de reacción pueden ser de tipo discontinuo o de tipo continuo. En términos de cambiar eficientemente el equilibrio hacia los productos, se prefiere un método que use una columna de destilación multietapa, y se prefiere particularmente un proceso continuo que use una columna de destilación multietapa. La columna de destilación multietapa es una columna de destilación que tiene múltiples etapas en las que en las que el número de placas teóricas de destilación es de 2 o más, y puede ser cualquiera siempre que sea posible la destilación continua.
- Tal columna de destilación multietapa puede ser cualquiera que se use normalmente como una columna de destilación multietapa, por ejemplo, una columna de destilación de tipo Oldershaw, una columna de tipo placa que usa platos, tal como un plato con tapón de burbujeo, un plato de placa perforada, un plato de válvula, un plato de chimenea y un plato de contracorriente, y un tipo de columna rellena con diversos rellenos, tales como un anillo Raschig, un anillo Lessing, un anillo Pall, una silla Berl, una silla Intalox, un relleno Dixon, un relleno McMahon, un relleno Heli, un relleno Sulzer y Mellapak. Además, también se usa preferentemente un tipo de columna con relleno de placas que tiene tanto una porción de placa como una porción rellena con un relleno.
- En el método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con la presente realización, se prefiere que en la etapa (1) anterior, el carbonato de dialquilo y el compuesto monohidroxiaromático se suministren continuamente al aparato de reacción anterior, y en la etapa (2) anterior, el producto de reacción obtenido se elimina continuamente del aparato de reacción anterior.
- Por ejemplo, cuando el proceso continuo se realiza usando la columna de destilación multietapa, se prefiere suministrar continuamente el carbonato de dialquilo y el compuesto monohidroxiaromático a una columna de destilación multietapa continua y realizar la reacción entre ambas sustancias en una fase líquida o una fase de gas-líquido en presencia del catalizador de reacción descrito anteriormente en la columna de destilación. Se prefiere eliminar un producto de alto punto de ebullición que incluye un carbonato de diarilo o una mezcla de carbonato de diarilo producida, en estado líquido, de la porción inferior de la columna de destilación, simultáneamente con la reacción. Por otro lado, mediante la eliminación continua de un producto de bajo punto de ebullición que incluye un alcohol como subproducto o el carbonato de dialquilo, en estado gaseoso, por destilación de la porción superior de la columna de destilación, se obtiene el carbonato de diarilo.
- En la etapa de producir el carbonato de diarilo descrito anteriormente, cuando la reacción se produce en la columna de destilación multietapa en la que está presente el catalizador, la cantidad del producto de reacción producido normalmente depende de la retención en la columna de destilación. En otras palabras, cuando se usa una columna de destilación que tiene la misma altura de columna y el mismo diámetro de columna, se prefiere una columna de destilación que tenga una retención grande en el sentido de que el tiempo de residencia, es decir, el tiempo de reacción, de la solución de reacción pueda ser relativamente largo.
- Sin embargo, si la retención es demasiado grande, el tiempo de residencia es largo y, por lo tanto, se produce una reacción secundaria y es probable que se produzca una inundación.

Por lo tanto, la retención de la columna de destilación es preferentemente de 0,005 a 0,75, como se expresa por la relación entre el volumen de la retención y el volumen de la columna vacía de la columna de destilación multietapa, aunque también puede cambiar dependiendo de las condiciones de destilación y la tipo de columna de destilación.

En la etapa de producir el carbonato de diarilo descrito anteriormente, cuando aumenta la relación de reflujo, aumenta el efecto de la destilación del alcohol como subproducto en la reacción de transesterificación, en una fase de vapor y, por lo tanto, se puede aumentar la concentración del alcohol en el vapor eliminado. Sin embargo, si la relación de reflujo aumenta demasiado, la energía térmica requerida es excesiva, lo que no es deseable. El alcohol debe concentrarse después de retirarlo de la columna de destilación y, por lo tanto, no siempre es necesario el reflujo.

Por lo tanto, la relación de reflujo es preferentemente de 0 a 20, más preferentemente de 0 a 10.

En otras palabras, cuando se realiza la reacción de transesterificación típicamente dada por la fórmula de reacción (a) descrita anteriormente, se prefiere suministrar el carbonato de dialquilo, el compuesto monohidroxiaromático y el catalizador a la columna de destilación multietapa, como una mezcla o por lugares separados, eliminar continuamente el carbonato de alquilarilo y/o el carbonato de diarilo que es un producto, en estado líquido, del fondo de la columna de destilación, y eliminar continuamente el componente de bajo punto de ebullición, tal como el alcohol como subproducto, en estado gaseoso, por destilación de la porción superior de la columna de destilación.

En ese momento, el catalizador de reacción se puede suministrar a través de cualquier lugar de la columna de destilación multietapa, pero preferentemente se suministra a una posición por encima del fondo de la columna de destilación, y se suministra además preferentemente a una posición por encima de una porción central de la columna de destilación. En este caso, las materias primas o la solución de reacción en la que se disuelve el catalizador de reacción pueden suministrarse a la columna de destilación, o el catalizador de reacción y las materias primas o la solución de reacción pueden suministrarse por separado a la columna de destilación.

Cuando se realiza la reacción de dismutación típicamente dada por la fórmula (b) anterior, se prefiere suministrar el carbonato de alquilarilo y el catalizador a la columna de destilación multietapa, eliminar continuamente el carbonato de diarilo que es un producto, en estado líquido, del fondo de la columna de destilación, y eliminar continuamente el componente de bajo punto de ebullición, tal como el carbonato de dialquilo como subproducto, en estado gaseoso, por destilación de la porción superior de la columna de destilación.

Los dispositivos de instrumentación, tales como un caudalímetro y un termómetro, válvulas, uniones de tuberías, bombas, fuentes de calor y similares conectados al aparato de reacción se pueden usar en un rango conocido, y se puede recuperar el calor y puede reciclarse la materia prima, tal como el carbonato de dialquilo.

Un disolvente de reacción no es esencial para realizar el método de producción en la presente realización. Sin embargo, con el fin de mejorar la fluidez de las materias primas de reacción y los productos para facilitar las operaciones de transferencia y reacción, se puede aplicar un disolvente inerte.

Los ejemplos de tal disolvente inerte incluyen hidrocarburos acíclicos o cíclicos que tienen de 5 a 16 átomos de carbono y éteres que comprenden hidrocarburos acíclicos o cíclicos que tienen de 4 a 16 átomos de carbono.

Los ejemplos específicos de los mismos incluyen hidrocarburos acíclicos o cíclicos que tienen de 6 a 16 átomos de carbono seleccionados de pentano (isómeros), hexano (isómeros), heptano (isómeros), octano (isómeros), nonano (isómeros), decano (isómeros), tetradecano (isómeros), hexadecano (isómeros), ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, benceno, tolueno, xileno (isómeros), etilbenceno, y similares; y éteres seleccionados de dietil éter, dipropil éter (isómeros), dibutil éter (isómeros), dihexil éter (isómeros), dioctil éter (isómeros), difenil éter y similares.

Ejemplos

La presente invención se describirá específicamente por medio de los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, aunque la presente invención no se limita a los ejemplos de ninguna manera.

En primer lugar, se describirá a continuación un método de análisis aplicado a los ejemplos y los ejemplos comparativos.

[Método de análisis de concentración de metal en una composición de catalizador que contiene metal]

Se recogió una solución de muestra y la solución de muestra recogida se sometió a un pretratamiento usando *aqua regalis*. A continuación, se realizó el análisis ICP mediante el siguiente aparato, obteniendo así la concentración de un metal en una composición de catalizador que contenía metal.

Analizador: Sistema analizador de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP, por sus siglas en inglés) de alta frecuencia JY-138ULTRACE, fabricado por RIGAKU Corporation

[Método de análisis de los compuestos mostrados en los puntos (i) a (iii) anteriores distintos del éster de salicilato y la fórmula (Y)]

[1] Producción de muestra de análisis

Se pesó 1 g de una solución de muestra y se disolvió en 5 ml de una solución de ácido trifluoroacético/acetonitrilo (20 g/1 l). A continuación, la solución resultante se filtró usando un filtro de ácido propilsulfónico. El filtrado se usó como muestra de análisis.

[2] Condiciones de análisis

Analizador: Sistema de cromatografía líquida de alto rendimiento LC10-AT, fabricado por Shimadzu Corporation

Columna: ODS-3V (GL Science Inertsil)

Horno de columna: 25 °C

Solución de elución: acetonitrilo/agua

Gradiente de solución de elución: Acetonitrilo al 15 % v/v (11 min)

→ 20 % (31 min) → 100 % (20 min)

Caudal: 1 ml/min

Velocidad de inyección: 10 µl

Parte de detección: UV (254 nm)

[3] Método de análisis cuantitativo

Se realizó el análisis de una muestra de referencia de cada material de referencia en las condiciones de análisis mencionadas anteriormente y se preparó una curva de calibración. A continuación, se realizó un análisis cuantitativo de una muestra de análisis basándose en la curva de calibración, y se cuantificaron los compuestos mostrados en los puntos (i) a (iii) anteriores distintos del éster de salicilato y la fórmula (Y).

[Método de análisis del compuesto representado por la fórmula (X) o éster de salicilato]

[1] Producción de solución de muestra de análisis

Se pesaron 0,06 g de una solución de muestra y se le añadieron aproximadamente 1,4 g de fenil metil éter. Además, a la solución obtenida se le añadieron aproximadamente 0,04 g de tolueno o difenil éter como referencia interna y aproximadamente 0,05 g de catecol como tratamiento para una composición que contenía titanio y se mezclaron suficientemente. A continuación, la mezcla se filtró con un filtro de membrana de 0,45 µm y el filtrado se usó como solución de muestra para análisis de cromatografía de gases.

[2] Condiciones de análisis de cromatografía de gases

Analizador: Sistema GC-2010, fabricado por Shimadzu Corporation

Columna: DB-1 (fabricada por J & W Scientific, EE.UU.) Fase líquida: dimetilpolisiloxano al 100 %

Longitud: 30 m

Diámetro interno: 0,25 mm

Grosor de la película: 1 µm

Temperatura de la columna: 50 °C (mantenida durante 5 min) → 200 °C (aumentada a 10 °C/min; mantenida a 200 °C durante 5 min) → 300 °C (mantenida durante 15 min)

Temperatura de inyección: 300 °C

Temperatura del detector: 300 °C

Método de detección: FID

[3] Método de análisis cuantitativo

Se realizó el análisis de una muestra de referencia de cada material de referencia en las condiciones de análisis mencionadas anteriormente y se preparó una curva de calibración. A continuación, se realizó un análisis cuantitativo de una solución de muestra de análisis basándose en la curva de calibración, y se cuantificó un compuesto representado por la fórmula (X) o éster de salicilato.

[Método de análisis de los componentes distintos de los compuestos representados por la fórmula (1) y los componentes distintos de los compuestos representados por las fórmulas (X) e (Y)]**[1] Producción de solución de muestra de análisis**

Se pesaron 0,15 g de una solución de muestra y se le añadieron aproximadamente 2 g de acetona seca. Además, se le añadieron aproximadamente 0,04 g de tolueno o difenil éter como referencia interna. La solución resultante se utilizó como solución de muestra para análisis de cromatografía de gases.

[2] Condiciones de análisis de cromatografía de gases

Analizador: Sistema GC-2010, fabricado por Shimadzu Corporation

Columna: DB-1 (fabricada por J & W Scientific, EE.UU.)

Fase líquida: dimetilpolisiloxano al 100 %

Longitud: 30 m

Diámetro interno: 0,25 mm

Grosor de la película: 1 µm

Temperatura de la columna: 50 °C (mantenida durante 5 min) → 200 °C (aumentada a 10 °C/min; mantenida a 200 °C durante 5 min) → 300 °C (mantenida durante 5 min)

Temperatura de inyección: 300 °C

Temperatura del detector: 300 °C

Método de detección: FID

[3] Método de análisis cuantitativo

Se realizó el análisis de una muestra de referencia de cada material de referencia en las condiciones de análisis mencionadas anteriormente y se preparó una curva de calibración. A continuación se realizó un análisis cuantitativo de una solución de muestra de análisis basándose en la curva de calibración, y se cuantificaron los componentes distintos de un compuesto representado por la fórmula (1) y los componentes distintos de los compuestos representados por las fórmulas (X) e (Y).

[Método de análisis del grado de polimerización promedio]

La concentración de titanio de un compuesto que contenía titanio se cuantificó mediante análisis ICP de la misma manera que en el método de análisis mencionado anteriormente de la concentración del metal en la composición que contenía titanio y, además, un grupo alcoxi (por ejemplo, butoxi) se analizó cuantitativamente mediante un método de cromatografía de gases para obtener un grado de polimerización promedio.

[Ejemplo 1]**(Preparación de la composición que contiene titanio)**

Se cargaron 7 kg de tetrabutoxititanio (fabricado por E.I. DuPont de Nemours & Company Inc., nombre del producto: Tyzor TnBT) en un reactor de tipo discontinuo equipado con un agitador, un calentador y una columna de destilación y que tenía un volumen de 60 l en una atmósfera de nitrógeno. A continuación se cargaron 14 kg de fenol previamente destilado/purificado.

A continuación, la mezcla en el reactor de tipo discontinuo se calentó a 180 °C a presión normal mediante el calentador, para hacer reaccionar la mezcla. El n-butanol generado por la reacción se recuperó de la parte superior de la columna de destilación. Además, el reactor de tipo discontinuo se despresurizó a aproximadamente 53 kPa y se recuperó el n-butanol.

5 A continuación, el reactor de tipo discontinuo se devolvió a una presión normal y se cargaron en el mismo aproximadamente 18 kg de carbonato de difenilo. La mezcla en el reactor se calentó a aproximadamente 190 °C. A continuación, el reactor de tipo discontinuo se despresurizó a aproximadamente 1,3 kPa y el carbonato de difenilo que contenía un componente de bajo punto de ebullición se evaporó, obteniendo así una composición que contenía titanio. Se añadió carbonato de difenilo de modo que la concentración de titanio de la composición que contenía titanio obtenida fuera del 5 % en masa. Después de calentar la composición que contenía titanio a 200 °C durante aproximadamente 48 horas, la composición que contenía titanio calentada se usó como catalizador de reacción para la siguiente producción de un carbonato de diarilo.

(Aparato de producción de carbonato de diarilo)

15 En la figura 1 se muestra una vista de configuración esquemática de un aparato de producción usado en el ejemplo 1.

El aparato de producción está equipado con columnas de destilación 110 y 120 que tienen una estructura multitapa continua, una columna de destilación 130 y una columna de purificación por destilación 140.

20 Estos están conectados a través de líneas predeterminadas.

Específicamente, las líneas 1 y 12 son líneas de alimentación para suministrar compuestos en bruto y una composición que contiene titanio, o similares. Las líneas 3 y 9 son líneas de recuperación para recuperar un compuesto de producto y otros materiales. Las líneas 2, 4, 5, 6, 7, 8 y 10 son líneas de transferencia. Una línea 11 es una línea de eliminación.

25 Los números de referencia 111, 121, 131 y 141 designan calderines y los números de referencia 112, 122, 132 y 142 designan condensadores. El número de referencia 113 designa un precalentador para ajustar un material de alimentación a una temperatura predeterminada.

(Producción de carbonato de diarilo)

(1) Operación de puesta en marcha

35 La columna de destilación 110 tenía una estructura multitapa continua y estaba equipada con una parte de concentración y una parte de recuperación. La parte de concentración se rellenó con platos tamizados de 25 etapas, y tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 4,8 m. La parte de recuperación se rellenó con Melapak CY (fabricado por Sulzer Chemtech Ltd., Suiza) y tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 2,3 m.

40 En la columna de destilación 110, se suministraron continuamente carbonato de bis(3-metilbutilo), fenol y el catalizador de reacción preparado anteriormente a aproximadamente 1830 g/h desde la línea de alimentación 1 a través del precalentador 113 desde el plato tamiz de la 25ª etapa para realizar una reacción de transesterificación. La velocidad de alimentación de cada líquido mixto de material se ajustó de modo que la relación en masa del carbonato de bis(3-metilbutilo) con respecto a fenol en el líquido mixto fuera de aproximadamente 1,08, y la concentración de átomos de titanio fuera de aproximadamente 500 ppm.

La parte de concentración se proporcionó por debajo de la etapa que suministraba continuamente el líquido mixto, y la parte de recuperación se proporcionó por encima de la etapa.

50 La cantidad de calor requerida para la reacción y la destilación se controló proporcionando un calentador externo, o haciendo circular un líquido en una parte inferior de la columna a través del calderín 111. El método controló la temperatura del fondo de la columna de destilación multitapa 110 a aproximadamente 230 °C, y la presión de la parte superior de la columna a aproximadamente 140 kPa.

55 Se eliminó continuamente una solución de reacción a aproximadamente 1700 g/h a través de la línea de transferencia 2 desde el fondo de la columna de destilación multitapa continua 110.

60 Se eliminó de la parte superior de la columna un componente de bajo punto de ebullición que contenía 3-metil-1-butanol como subproducto. A continuación, el componente de bajo punto de ebullición se condensó mediante el condensador 112 y se recuperó mediante una relación de reflujo de 2 desde la línea de recuperación 3.

La solución de reacción eliminada de la línea de transferencia 2 como se ha descrito anteriormente se suministró a la columna de destilación multitapa continua 120.

65 La columna de destilación multitapa continua 120 está equipada con el calderín 121, la parte de concentración de la columna de destilación (diámetro interno: 150 mm, longitud: aproximadamente 6 m) rellena de platos de chimenea de 5

etapas, y la parte de recuperación rellena de Melapak CY y que tiene un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 3,8 m. La posición de alimentación de la solución de reacción se fijó en la porción superior de la parte de concentración, y la velocidad de alimentación de la solución de reacción se fijó en aproximadamente 1700 g/h.

5 La temperatura del fondo de la columna de destilación 120 se controló a 200 °C, y la presión de la parte superior de la columna se controló a aproximadamente 3 kPa. Se realizó una reacción de dismutación en estas condiciones.

10 Se hizo circular un componente de bajo punto de ebullición que contenía fenol y carbonato de bis(3-metilbutilo) a la columna de destilación 110 a través del condensador 122, la línea de transferencia 5 y la línea de alimentación 1 desde la parte superior de la columna de destilación 120.

Desde el fondo de la columna de destilación 120, la solución de reacción que contenía carbonato de difenilo se suministró a la columna de destilación 130 a través de la línea de transferencia 4 para realizar la separación por destilación.

15 La columna de destilación 130 era una columna de destilación rellena de Melapak CY y que tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 4 m, y estaba dotada del calderín 131 y el condensador 132.

20 La temperatura del fondo de la columna de destilación 130 se controló a aproximadamente 180 °C, y la presión de la parte superior de la columna se controló a aproximadamente 0,5 kPa.

El componente de bajo punto de ebullición que contenía carbonato de difenilo se eliminó de la parte superior de la columna y se suministró a la columna de purificación por destilación 140 a través del condensador 132 y la línea de transferencia 7.

25 Por otro lado, se hizo circular un componente de alto punto de ebullición que contenía un catalizador de reacción a la columna de destilación 110 a través de la línea de transferencia 6 y la línea de alimentación 1.

30 La columna de purificación por destilación 140 era una columna de destilación rellena de Melapak CY y que tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 5 m, y se equipó con el calderín 141 y el condensador 142.

35 La solución de reacción que contenía carbonato de difenilo, suministrada a la columna de purificación por destilación 140 a través de la línea de transferencia 7 desde la columna de destilación 130, se purificó en la columna de purificación por destilación 140. Se obtuvo aproximadamente el 100 % en masa de carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) de la línea de recuperación 9 por la purificación. La posición de la línea de recuperación 9 se fijó en la porción inferior de la columna de destilación situada por encima del fondo de la columna.

40 El componente de bajo punto de ebullición que contenía fenil carbonato de 3-metilbutilo se eliminó de la parte superior de la columna de purificación por destilación 140 y se hizo circular a la columna de destilación 120 a través de la línea de recuperación 10 y la línea de transferencia 2.

(2) Operación de control

45 La tasa de un componente de alto punto de ebullición que contenía titanio eliminado de la línea de eliminación 11 se ajustó a aproximadamente 11 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 1 % en masa), y la tasa del catalizador de reacción suministrado desde la línea de alimentación 12 se ajustó a aproximadamente 2,3 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 5 % en masa). Se detuvo la alimentación del catalizador de reacción desde la línea de alimentación 1.

50 Simultáneamente, se aumentó gradualmente la cantidad de líquido difundido por cada columna de destilación, de modo que la tasa de carbonato de difenilo recuperado de la línea de recuperación 9 fue de 1000 g/h.

Después de realizar la operación continua descrita anteriormente durante aproximadamente 12 horas, la operación entró en un estado estable.

55 En ese momento, en la línea de transferencia 2, la composición del líquido contenía aproximadamente un 15 % en masa de fenol, aproximadamente un 67 % en masa de carbonato de bis(3-metilbutilo), aproximadamente un 17 % en masa de fenil carbonato de 3-metilbutilo, aproximadamente un 0,3 % en masa de carbonato de difenilo y aproximadamente un 0,2 % en masa de 3-metil-1-butanol. El caudal de la misma era de aproximadamente 11402 g/h.

60 Los tiempos de residencia de la solución de reacción en estado estable en las columnas de destilación 110 y 120 fueron respectivamente de aproximadamente 1 h y aproximadamente 2,5 h.

La composición del líquido en la línea de recuperación 3 contenía aproximadamente un 100 % en masa de 3-metil-1-butanol. El caudal de la misma era de aproximadamente 823 g/h.

65

En la línea de transferencia 4, la composición del líquido contenía aproximadamente un 0,2 % en masa de carbonato de bis(3-metilbutilo), aproximadamente un 18 % en masa de fenilo carbonato de 3-metilbutilo y aproximadamente un 80 % en masa de carbonato de difenilo. El caudal de la misma era de aproximadamente 1238 g/h.

5 En la línea de transferencia 5, la composición del líquido contenía aproximadamente un 0,2 % en masa de 3-metil-1-butanol, aproximadamente un 17 % en masa de fenol y aproximadamente un 82 % en masa de carbonato de bis(3-metilbutilo). El caudal de la misma era de aproximadamente 10300 g/h.

10 En la línea de transferencia 7, la composición del líquido contenía aproximadamente un 88 % en masa de carbonato de difenilo, aproximadamente un 12 % en masa de fenil carbonato de 3-metilbutilo y aproximadamente un 0,2 % en masa de carbonato de bis(3-metilbutilo). El caudal de la misma era de aproximadamente 1140 g/h.

15 Cuando se analizó el componente de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenido de la línea de eliminación 11, la relación de moles totales de salicilato de fenilo y éster de salicilato de 3-metilbutilo con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 0,7.

20 Después de continuar adicionalmente la operación continua descrita anteriormente durante aproximadamente 100 h, el carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) recuperado de la línea de recuperación 9 podía producirse de forma estable a aproximadamente 1000 g/h.

25 A continuación, la tasa del componente de alto punto de ebullición que contenía titanio eliminado de la línea de eliminación 11 se ajustó a aproximadamente 9 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 1 % en masa), y la tasa del catalizador de reacción suministrado desde la línea de alimentación 12 se ajustó a aproximadamente 1,8 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 5 % en masa). De manera similar, la operación continua se realizó durante aproximadamente 200 h.

30 Cuando se analizó el componente de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenido de la línea de eliminación 11, la relación de moles totales de ésteres de salicilato de fenilo más éster de salicilato de 3-metilbutilo con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 1,1. La relación de moles de salicilato carbonato de fenilo con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 0,2. Además, la relación de moles de catecol con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 0,01.

35 En la separación por destilación en la columna de destilación 130, el componente de alto punto de ebullición eliminado del fondo de la columna contenía aproximadamente un 8 % en masa de un componente que tenía un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo.

De manera similar, el carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) recuperado de la línea de recuperación 9 podía producirse de forma estable a aproximadamente 1200 g/h.

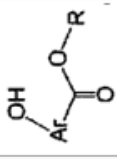
40 [Ejemplos 2 a 6]

45 La operación de puesta en marcha se realizó de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usaron carbonatos de dialquilo de los tipos que se muestran en la siguiente Tabla 1 en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), para producir carbonato de difenilo (carbonato de diarilo). Se controlaron el caudal y la presión dependiendo del tipo de cada carbonato de dialquilo en la operación de control.

50 En la separación por destilación en una columna de destilación 130, un componente de alto punto de ebullición eliminado del fondo de la columna contenía aproximadamente un 7 % en masa, aproximadamente un 10 % en masa, aproximadamente un 8 % en masa, aproximadamente un 9 % en masa y aproximadamente un 8 % en masa de un componente que tenía un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo, en el orden de los ejemplos 2 a 6.

Los resultados del análisis de un componente de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenido de una línea de eliminación 11 se muestran en la Tabla 1. Todos los ejemplos cumplieron las condiciones de los puntos (iv) a (vi) mencionados anteriormente, y podrían producir de manera estable los carbonatos de diarilo.

[Tabla 1]

	carbonato de dialquilo	relación molar de cada compuesto con respecto a átomos de titanio					recuperación promedio de carbonato de difenilo [kg/h]
			salicilato de fenilo	carbonato de éster de salicilato	salicilato carbonato de fenilo	catecol	
Ejemplo 1	carbonato de bis(3-metilbutiloxi)	0,3	0,8	0,2	0,2	0,01	1,2
Ejemplo 2	carbonato de bis(ciclopentiloxi)	0,5	0,7	0,1	0,1	0,04	1,2
Ejemplo 3	carbonato de bis(2-metilpropiloxi)	0,6	1,0	0,1	0,1	0,05	1,2
Ejemplo 4	carbonato de bis(2-etilbutiloxi)	1,0	1,2	0,2	0,2	0,03	1,0
Ejemplo 5	carbonato de di(n-butilo)	0,8	1,5	0,1	0,1	0,04	1,2
Ejemplo 6	carbonato de bis(n-pentilo)	0,9	1,3	0,2	0,2	0,05	1,0

[Ejemplo 7]**(Preparación de la composición que contiene titanio)**

Se cargaron 7 kg de butóxido de polititanoxano (fabricado por E.I. DuPont de Nemours & Company Inc., nombre del producto: Tyzor BTP) en un reactor de tipo discontinuo equipado con un agitador, un calentador y una columna de destilación y que tenía un volumen de 60 l en una atmósfera de nitrógeno, y a continuación se cargaron 14 kg de fenol previamente destilado/purificado.

A continuación, la mezcla en el reactor de tipo discontinuo se calentó a 180 °C a presión normal mediante el calentador para hacer reaccionar la mezcla. El n-butanol generado por la reacción se recuperó de la parte superior de la columna de destilación. Además, el reactor de tipo discontinuo se despresurizó a aproximadamente 53 kPa y se recuperó el n-butanol.

A continuación, el reactor de tipo discontinuo se devolvió a una presión normal. Se cargaron en el mismo aproximadamente 18 kg de carbonato de difenilo. La mezcla en el reactor se calentó a aproximadamente 190 °C. A continuación, el reactor de tipo discontinuo se despresurizó a aproximadamente 1,3 kPa y el carbonato de difenilo que contenía un componente de bajo punto de ebullición se evaporó para obtener una composición que contenía titanio. Se añadió carbonato de difenilo de modo que la concentración de titanio de la composición que contenía titanio obtenida fuera del 5 % en masa.

(Aparato de producción de carbonato de diarilo)

En la figura 2 se muestra una vista de configuración esquemática de un aparato de producción usado en el ejemplo 7.

El aparato de producción está equipado con columnas de destilación 110 y 120 que tienen una estructura multietapa continua, una columna de destilación 130 y una columna de purificación por destilación 140.

Estos están conectados a través de líneas predeterminadas.

Específicamente, las líneas 1, 1', 12 y 13 son líneas de alimentación que suministran compuestos en bruto y una composición que contiene titanio, o similares. Las líneas 3 y 9 son líneas de recuperación que recuperan un compuesto de producto y otros materiales. Las líneas 2, 4, 5, 6, 7, 8 y 10 son líneas de transferencia. Una línea 11 es una línea de eliminación.

Los números de referencia designan 111, 121, 131 y 141 designan calderines y los números de referencia 112, 122, 132 y 142 designan condensadores. El número de referencia 113 designa un precalentador para ajustar un material de alimentación a una temperatura predeterminada.

(Preparación de catalizador de reacción)

En la columna de destilación 130, como se describe a continuación, se produjo un producto que tenía un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo para preparar un catalizador de reacción.

La columna de destilación 130 era una columna de destilación rellena de Melapak CY y que tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 4 m, y estaba dotada del calderín 131 y el condensador 132.

Se suministraron aproximadamente 10 kg de la composición que contenía titanio preparada (concentración de titanio: aproximadamente un 5 % en masa) a la porción inferior de la columna de destilación 130. La temperatura de la composición que contenía titanio se controló a aproximadamente 200 °C. Este estado se mantuvo durante aproximadamente 72 h. Cuando se muestreó y se analizó parte de la composición que contenía titanio, se detectó salicilato de fenilo que tenía un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo. La relación molar de salicilato de fenilo y átomos de titanio (salicilato de fenilo/átomos de titanio) era de aproximadamente 0,5. La mezcla (en lo sucesivo en el presente documento, también descrita como "composición A") del material del producto de alto punto de ebullición generado en la columna de destilación 130 y la composición que contenía titanio se usó como catalizador de reacción para la siguiente producción de un carbonato de diarilo.

(Producción de carbonato de diarilo)

La columna de destilación 110 tenía una estructura multietapa continua. La columna de destilación 110 estaba rellena de platos de tamices de 50 etapas y tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 12 m. En la columna de destilación 110, se suministró continuamente un líquido mixto (a) que contenía aproximadamente un 30 % en masa de carbonato de dimetilo y aproximadamente un 70 % en masa de fenol a aproximadamente 41 kg/h al plato de tamiz de la 50ª etapa desde la línea de alimentación 1 a través del precalentador 113. Por otro lado, se suministró continuamente un líquido mixto (b) que contenía aproximadamente un 70 % en masa de carbonato de dimetilo y aproximadamente un 30 % en

masa de fenol a aproximadamente 41 kg/h a la porción inferior de la columna de destilación 110 de la línea de alimentación 1'.

5 Se proporcionó una parte de concentración por debajo de la fase que suministraba continuamente los líquidos mixtos (a) y (b), y se proporcionó una parte de recuperación por encima de la etapa.

10 La cantidad de calor requerida para la reacción y la destilación se controló proporcionando un calentador externo, o haciendo circular un líquido en una parte inferior de la columna a través del calderín. El método controló la temperatura del fondo de la columna de destilación multietapa 110 a aproximadamente 230 °C, y controló la presión de la parte superior de la columna a aproximadamente 0,55 MPa-G.

15 A continuación, el catalizador de reacción preparado (composición A) se suministró gradualmente a la 45ª etapa de la columna de destilación 110 desde la porción inferior de la columna de destilación 130 usando la línea de transferencia 6, y se ajustó una concentración de átomos de titanio en una solución de reacción de la columna de destilación 110 a aproximadamente 300 ppm. Se eliminó continuamente la solución de reacción a aproximadamente 21 kg/h a través de la línea de transferencia 2 desde el fondo de la columna de destilación multietapa continua 110.

20 Un componente de bajo punto de ebullición que contenía metanol como subproducto se eliminó de la parte superior de la columna de destilación 110. A continuación, el componente de bajo punto de ebullición se condensó mediante el condensador 112 y se recuperó de la línea de recuperación 3.

La solución de reacción eliminada de la línea de transferencia 2 como se ha descrito anteriormente se suministró a la columna de destilación multietapa continua 120.

25 La columna de destilación multietapa continua 120 estaba equipada con el calderín 121, la parte de concentración de una columna de destilación tipo plato de tamices (diámetro interno: 150 mm, longitud: aproximadamente 4 m) de 16 etapas, y la parte de recuperación rellena de Melapak CY y que tiene un diámetro interno de 150 mm y una longitud de aproximadamente 4 m. La posición de alimentación de la solución de reacción se fijó en la porción superior de la parte de concentración, y la velocidad de alimentación de la solución de reacción se fijó en aproximadamente 21 kg/h.

30 La temperatura del fondo de la columna de destilación 120 se controló a 210 °C, y la presión de la parte superior de la columna se controló a aproximadamente 13,3 kPa. Se realizó una reacción de dismutación en estas condiciones.

35 Se hizo circular un componente de bajo punto de ebullición que contenía fenol y carbonato de dimetilo a la columna de destilación 110 a través del condensador 122, la línea de transferencia 5 y la línea de alimentación 1 desde la parte superior de la columna de destilación 120.

40 Desde el fondo de la columna de destilación 120, la solución de reacción que contenía carbonato de difenilo se suministró a la columna de destilación 130 a través de la línea de transferencia 4 para realizar la separación por destilación.

La columna de destilación 130 era una columna de destilación rellena de Melapak CY y que tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 4 m, y estaba dotada del calderín 131 y el condensador 132.

45 La temperatura del fondo de la columna de destilación 130 se controló a aproximadamente 190 °C, y la presión de la parte superior de la columna se controló a aproximadamente 1,7 kPa.

50 El componente de bajo punto de ebullición que contenía carbonato de difenilo se eliminó de la parte superior de la columna y se suministró a la columna de purificación por destilación 140 a través del condensador 132 y la línea de transferencia 7.

Por otro lado, se hizo circular un componente de alto punto de ebullición que contenía el catalizador de reacción (composición A) a la columna de destilación 110 a través de la línea de transferencia 6 y la línea de alimentación 1.

55 La columna de purificación por destilación 140 era una columna de destilación rellena de Melapak CY y que tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 5 m, y se equipó con el calderín 141 y el condensador 142.

60 La solución de reacción que contenía carbonato de difenilo suministrada a la columna de purificación por destilación 140 a través de la línea de transferencia 7 desde la columna de destilación 130, se purificó en la columna de purificación por destilación 140. Se obtuvo un 99,8 % en masa de carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) de la línea de recuperación 9 por la purificación. La posición de la línea de recuperación 9 se fijó en la porción inferior de la columna de destilación situada por encima del fondo de la columna.

65 El componente de bajo punto de ebullición que contenía fenil carbonato de metilo se eliminó de la parte superior de la columna de purificación por destilación 140 y se hizo circular a la columna de destilación 120 a través de la línea de recuperación 10 y la línea de transferencia 2.

Después de realizar la operación continua descrita anteriormente durante aproximadamente 12 horas, la operación entró en un estado estable.

5 En ese momento, en la línea de transferencia 2, la composición del líquido contenía aproximadamente un 55 % en masa de fenol, aproximadamente un 26 % en masa de carbonato de dimetilo, aproximadamente un 17 % en masa de fenil carbonato de metilo, aproximadamente un 2 % en masa de carbonato de difenilo y aproximadamente un 0,09 % en masa de metanol. El caudal de la misma era de aproximadamente 40 kg/h.

10 En la línea de transferencia 4, la composición del líquido contenía aproximadamente un 0,1 % en masa de carbonato de dimetilo, aproximadamente un 17 % en masa de fenil carbonato de metilo, aproximadamente un 3 % en masa de fenol y aproximadamente un 80 % en masa de carbonato de difenilo. El caudal de la misma era de aproximadamente 6,2 kg/h.

15 En la línea de transferencia 7, la composición del líquido contenía aproximadamente un 78 % en masa de carbonato de difenilo, aproximadamente un 19 % en masa de fenil carbonato de metilo y aproximadamente un 3 % en masa de fenol. El caudal de la misma era de aproximadamente 5 kg/h.

20 Después de continuar adicionalmente la operación continua descrita anteriormente durante aproximadamente 100 h, el carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) recuperado de la línea de recuperación 9 podía producirse de forma estable a aproximadamente 4 kg/h.

25 Cuando se analizó el componente de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenido de la línea de eliminación 11, la relación de moles totales de salicilato de fenilo y éster de salicilato de metilo con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 1,2.

30 Después de continuar adicionalmente la operación continua descrita anteriormente durante aproximadamente 500 h, el carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) recuperado de la línea de recuperación 9 podía producirse de forma estable a aproximadamente 4 kg/h.

35 A continuación, la tasa del componente de alto punto de ebullición que contenía titanio eliminado de la línea de eliminación 11 se ajustó a aproximadamente 10 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 1 % en masa), y la tasa del catalizador de reacción suministrado desde la línea de alimentación 12 se ajustó a aproximadamente 2,0 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 5 % en masa). De manera similar, la operación continua se realizó durante aproximadamente 500 h.

40 Cuando se analizó el componente de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenido de la línea de eliminación 11, la relación de moles totales de ésteres de salicilato de salicilato de fenilo más éster de salicilato de metilo con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 1,9. La relación de moles de salicilato carbonato de fenilo con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 0,5. Además, la relación de moles de catecol con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 0,02.

45 En la separación por destilación en la columna de destilación 130, el componente de alto punto de ebullición eliminado del fondo de la columna contenía aproximadamente un 15 % en masa de un componente que tenía un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo.

De manera similar, el carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) recuperado de la línea de recuperación 9 podía producirse de forma estable a aproximadamente 4 kg/h.

[Ejemplo de producción 1]

50 **(Producción de la composición de polititanoxano que tiene un grupo alcoxi (en lo sucesivo en el presente documento a menudo descrito como "alcóxido de polititanoxano"))**

55 Se introdujeron 20 kg de tetrabutoxititanio (fabricado por E.I. DuPont de Nemours & Company Inc., Tyzor TnBT) en un reactor con un agitador. El reactor estaba equipado con un serpentín de refrigeración, una camisa calefactora y una columna de destilación. A continuación, se introdujeron 8 kg de n-butanol y se ajustó la temperatura interna del líquido a 0 °C.

60 Se ajustó el n-butanol hidratado que tenía una concentración de agua establecida en el 2 % en masa (% en peso) a 0 °C en otro reactor con un agitador. El reactor estaba equipado con un serpentín de refrigeración, una camisa calefactora y una columna de destilación.

El n-butanol hidratado se añadió al reactor con agitación a través de una línea.

65 El tiempo de adición se fijó en 1 hora y la cantidad de agua añadida se fijó en 0,5 equivalentes molares (con respecto a los moles de átomos de Ti en el reactor).

Un higrómetro de trazas analizó una solución de reacción con el tiempo y confirmó que el agua añadida se consumió en una reacción de hidrólisis y el valor analizado se volvió constante.

5 La solución de reacción obtenida se calentó con agitación y el n-butanol se evaporó usando la columna de destilación después de que la solución de reacción alcanzara 150 °C.

La composición del líquido evaporado se analizó mediante cromatografía de gases y se confirmó que la mayor parte de la cantidad evaporada se perdió. A continuación, se completó la destilación.

10 Cuando se analizó un líquido transparente e incoloro que quedó en el reactor y se midió el contenido de Ti y el contenido de grupos alcoxi, se encontró que se obtuvo polititanoxano que tenía un grupo butoxi con un grado de polimerización promedio de 2 (en lo sucesivo en el presente documento a menudo descrito como "butóxido de polititanoxano").

[Ejemplos de producción 2 a 4]

15 Se produjo alcóxido de polititanoxano de la misma manera que en el [ejemplo de producción 1] anterior, excepto que la cantidad de agua añadida se cambió como se muestra en la Tabla 2. Después de que se completara la adición de agua, la solución de reacción obtenida como en el ejemplo de producción 1 se calentó con agitación y el n-butanol se evaporó usando la columna de destilación después de que la solución de reacción alcanzara 150 °C. La composición del líquido evaporado se analizó mediante cromatografía de gases y se confirmó que la mayor parte de la cantidad evaporada se perdió. A continuación, se completó la destilación. Cuando se analizó un líquido transparente e incoloro que quedaba en el reactor y se midió el contenido de Ti y el contenido de grupos alcoxi, se encontró que se obtuvieron butóxidos de polititanoxano que tenían diferentes grados de polimerización promedio como se muestra en la Tabla 2.

25 [Tabla 2]

cantidad añadida de agua con respecto a moles de titanio [equivalente molar]	grado de polimerización promedio	
Ejemplo de producción 2	0,67	4
Ejemplo de producción 3	0,81	7
Ejemplo de producción 4	0,91	10

[Ejemplos 8 a 12]

30 Se produjo carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) de la misma manera que en el ejemplo 7 excepto que se usaron tetrabutoxititanio (fabricado por E.I. DuPont de Nemours & Company Inc., Tyzor TnBT) y los alcóxidos de polititanoxano obtenidos de los ejemplos de producción 1 a 4 en lugar de butóxido de polititanoxano (fabricado por E.I. DuPont de Nemours & Company Inc., nombre del producto: Tyzor BTP) en la preparación de una composición que contenía titanio.

35 En la separación por destilación en una columna de destilación 130, un componente de alto punto de ebullición eliminado del fondo de la columna contenía aproximadamente un 16 % en masa, aproximadamente un 15 % en masa, aproximadamente un 17 % en masa, aproximadamente un 16 % en masa y aproximadamente un 18 % en masa de un componente que tenía un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo, en el orden de los ejemplos 8 a 12.

40 Cuando se analizó un componente de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenido de una línea de eliminación 11, todos los ejemplos satisfacían los puntos (iv) a (vi) mencionados anteriormente, y podían producir de manera estable los carbonatos de diarilo. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo	composición que contiene titanio	relación molar de cada compuesto con respecto a átomos de titanio					recuperación promedio de carbonato de difenilo [kg/h]
		salicilato de metilo	salicilato de fenilo	carbonato de éster de salicilato	salicilato de carbonato de fenilo	catecol	
Ejemplo 8	tetrabutoxititanio	0,5	1,7	0,1	0,4	0,05	4,0
Ejemplo 9	butóxido de polilitanoxano (grado de polimerización promedio: 2)	0,2	1,8	0,1	0,6	0,03	4,1
Ejemplo 10	butóxido de polilitanoxano (grado de polimerización promedio: 4)	0,3	1,8	0,2	0,5	0,04	4,0
Ejemplo 11	butóxido de polilitanoxano (grado de polimerización promedio: 7)	0,4	1,6	0,1	0,5	0,04	4,1
Ejemplo 12	butóxido de polilitanoxano (grado de polimerización promedio: 10)	0,2	1,7	0,1	0,6	0,05	4,1

[Ejemplo comparativo 1]**(1) Operación de puesta en marcha**

La operación hasta la puesta en marcha se realizó de la misma manera que en el ejemplo 1.

(2) Operación de control

La tasa de un componente de alto punto de ebullición que contenía titanio eliminado de una línea de eliminación 11 se ajustó a aproximadamente 12 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 1 % en masa), y la tasa de un catalizador de reacción suministrado desde una línea de alimentación 12 se ajustó a aproximadamente 2,4 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 5 % en masa). Simultáneamente, se aumentó gradualmente la cantidad de líquido difundido por cada columna de destilación, de modo que una tasa de carbonato de difenilo recuperado de una línea de recuperación 9 fue de 1000 g/h. Después de realizar una operación continua durante aproximadamente 12 horas, la operación entró en un estado estable.

A continuación, la tasa del componente de alto punto de ebullición que contenía titanio eliminado de la línea de eliminación 11 se ajustó gradualmente a aproximadamente 2 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 1 % en masa), y la tasa del catalizador de reacción suministrado desde una línea de alimentación 12 se ajustó gradualmente a aproximadamente 0,4 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 5 % en masa). La operación continua se realizó con la misma cantidad difundida de líquido que la del ejemplo 1. Sin embargo, dado que el carbonato de difenilo recuperado de la línea de recuperación 9 disminuyó gradualmente, se ajustó a la misma un líquido de material suministrado desde una línea de alimentación 1 correspondiente. Después de realizar la operación continua durante aproximadamente 100 horas, la tasa de carbonato de difenilo recuperado de la línea de recuperación 9 fue de aproximadamente 150 g/h en estado estable.

Cuando se analizó el componente de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenido de la línea de eliminación 11, la relación de moles totales de salicilato de fenilo y éster de salicilato de 3-metilbutilo con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 4,0.

Además, la tasa del componente de alto punto de ebullición que contenía titanio eliminado de la línea de eliminación 11 se ajustó a aproximadamente 1,5 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 1 % en masa), y la tasa de un líquido de fenol que contenía tetrafenóxido de titanio suministrado desde la línea de alimentación 12 se ajustó a aproximadamente 0,3 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 5 % en masa). De manera similar, se realizó la operación continua.

Después de realizar la operación continua durante aproximadamente 100 horas, la tasa de carbonato de difenilo recuperado de la línea de recuperación 9 fue de aproximadamente 80 g/h en estado estable.

Cuando se analizó el componente de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenido de la línea de eliminación 11, la relación de moles totales de salicilato de fenilo y éster de salicilato de 3-metilbutilo con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 4,2. Por lo tanto, la condición del punto (v) anterior no se cumplió.

[Ejemplo comparativo 2]**(1) Operación de puesta en marcha**

La operación hasta la puesta en marcha se realizó de la misma manera que en el ejemplo 1.

(2) Operación de control

La tasa de un componente de alto punto de ebullición que contenía titanio eliminado de una línea de eliminación 11 se ajustó a aproximadamente 8 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 1,5 % en masa), y la tasa de un catalizador de reacción suministrado desde una línea de alimentación 12 se ajustó a aproximadamente 2,4 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 5 % en masa). Simultáneamente, se aumentó gradualmente la cantidad de líquido difundido por cada columna de destilación, de modo que la tasa de carbonato de difenilo recuperado de una línea de recuperación 9 fue de 1000 g/h. Después de realizar una operación continua durante aproximadamente 12 horas, la operación entró en un estado estable.

A continuación, la temperatura del fondo de una columna de destilación 130 se controló a 250 °C, y la presión de la parte superior de la columna se controló a aproximadamente 20 kPa. La tasa del componente de alto punto de ebullición que contenía titanio eliminado de la línea de eliminación 11 se ajustó gradualmente a aproximadamente 4,7 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 1,5 % en masa), y la tasa del catalizador de reacción suministrado desde la línea de alimentación 12 se ajustó gradualmente a aproximadamente 1,4 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 5 % en masa). La operación continua se realizó con la misma cantidad difundida de líquido que la

del ejemplo 1. Sin embargo, dado que el carbonato de difenilo recuperado de la línea de recuperación 9 disminuyó gradualmente, se ajustó a la misma un líquido de material suministrado desde la línea de alimentación 1 correspondiente.

Después de realizar la operación continua durante aproximadamente 100 horas, la tasa de carbonato de difenilo recuperado de la línea de recuperación 9 fue de aproximadamente 350 g/h en estado estable.

Cuando se analizó el componente de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenido de la línea de eliminación 11, la relación de moles totales de salicilato de fenilo y éster de salicilato de 3-metilbutilo con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 2,8.

Además, la tasa del componente de alto punto de ebullición que contenía titanio eliminado de la línea de eliminación 11 se ajustó a aproximadamente 2,0 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 1,5 % en masa), y la tasa del catalizador de reacción suministrado desde la línea de alimentación 12 se ajustó a aproximadamente 0,6 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 5 % en masa). De manera similar, se realizó la operación continua.

Después de realizar la operación continua durante aproximadamente 100 horas, la tasa de carbonato de difenilo recuperado de la línea de recuperación 9 fue de aproximadamente 100 g/h en estado estable.

Cuando se analizó el componente de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenido de la línea de eliminación 11, la relación de moles totales de salicilato de fenilo y éster de salicilato de 3-metilbutilo con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 4,2. Por lo tanto, la condición del punto (v) anterior no se cumplió.

[Ejemplo comparativo 3]

(1) Operación de puesta en marcha

La operación hasta la operación de puesta en marcha se realizó de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usaron carbonato de bis(3-metilbutilo) y fenol (las concentraciones de oxígeno disuelto eran de aproximadamente 60 ppm y aproximadamente 80 ppm en orden) almacenados en una atmósfera de aire comprimido como materiales.

(2) Operación de control

La tasa del componente de alto punto de ebullición que contenía titanio eliminado de una línea de eliminación 11 se ajustó a aproximadamente 12 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 1 % en masa), y la tasa de un líquido de fenol que contenía tetrafenóxido de titanio suministrado desde una línea de alimentación 12 se ajustó a aproximadamente 2,4 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 5 % en masa). Simultáneamente, se aumentó gradualmente la cantidad de líquido difundido por cada columna de destilación, de modo que la tasa de carbonato de difenilo recuperado de una línea de recuperación 9 fue de 1000 g/h. Después de realizar una operación continua durante aproximadamente 12 horas, la operación entró en un estado estable.

A continuación, la tasa del componente de alto punto de ebullición que contenía titanio eliminado de la línea de eliminación 11 se ajustó gradualmente a aproximadamente 5 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 1 % en masa), y la tasa del líquido de fenol que contenía tetrafenóxido de titanio suministrado desde la línea de alimentación 12 se ajustó gradualmente a aproximadamente 1 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 5 % en masa, que no contenía éster de salicilato). La operación continua se realizó con la misma cantidad difundida de líquido que la del ejemplo 1. Sin embargo, dado que el carbonato de difenilo recuperado de la línea de recuperación 9 disminuyó gradualmente, se ajustó a la misma un líquido de material suministrado desde una línea de alimentación 1 correspondiente.

Después de realizar la operación continua durante aproximadamente 100 horas, la tasa de carbonato de difenilo recuperado de la línea de recuperación 9 fue de aproximadamente 250 g/h en estado estable.

Cuando se analizó la sustancia de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenida de la línea de eliminación 11, el componente de alto punto de ebullición que contenía titanio contenía catecol, salicilato de fenilo y éster de salicilato de 3-metilbutilo. La relación de moles totales de los mismos con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 2,2.

Además, la tasa del componente de alto punto de ebullición que contenía titanio eliminado de la línea de eliminación 11 se ajustó a aproximadamente 4 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 1 % en masa), y la tasa del líquido de fenol que contenía tetrafenóxido de titanio suministrado desde la línea de alimentación 12 se ajustó a aproximadamente 0,8 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 5 % en masa, que no contenía éster de salicilato). De manera similar, se realizó la operación continua.

Después de realizar la operación continua durante aproximadamente 100 horas, la tasa de carbonato de difenilo recuperado de la línea de recuperación 9 fue de aproximadamente 90 g/h en estado estable.

- 5 Cuando se analizó la sustancia de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenida de la línea de eliminación 11, la relación de moles totales de salicilato de fenilo y éster de salicilato de 3-metilbutilo con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 4,1. La relación era cuatro veces mayor que los moles de la composición que contenía titanio. La relación de moles totales de catecol con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 2,1. La relación era dos veces mayor que los átomos de titanio de la composición que contenía titanio. Por lo tanto, los requisitos de los puntos (v) y (vi) anteriores no se cumplieron en todos los casos.

[Ejemplos comparativos 4 a 8]

10 (Preparación de catalizador de reacción)

- 15 Se prepararon composiciones que contenían titanio de la misma manera que en el ejemplo 7 excepto que se usaron tetrabutoxititanio (fabricado por E.I. DuPont de Nemours & Company Inc., Tyzor TnBT) y los alcóxidos de polititanoxano obtenidos de los ejemplos de producción 1 a 4 en lugar de butóxido de polititanoxano (fabricado por E.I. DuPont de Nemours & Company Inc., nombre del producto: Tyzor BTP) en la preparación de las composiciones que contenían titanio.

(Producción de carbonato de diarilo)

- 20 La composición que contenía titanio preparada anteriormente se usó como catalizador de reacción para un carbonato de diarilo tal cual sin preparar una composición A a partir de la composición que contenía titanio. Se recuperó el 95 % en masa de un componente de alto punto de ebullición en una columna de destilación 130 de una línea de eliminación 11. Se produjo carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) de la misma manera que en el ejemplo 7 excepto que el catalizador de reacción se suministró desde una línea de alimentación 13. Los resultados se muestran en la Tabla 4. Cuando se suministró el catalizador de reacción durante varias horas (3 a 5 h) en todos los ejemplos comparativos 4 a 8, la línea de alimentación 13 se bloqueó y la operación se volvió imposible.
- 25

[Tabla 4]

	compuesto que contiene titanio	relación molar de cada compuesto con respecto a átomos de titanio					tiempo de operación continua [h]
		salicilato de metilo	salicilato de fenilo	carbonato de éster de salicilato	salicilato carbonato de fenilo	catecol	
Ejemplo comparativo 4	tetrabutoxititanio	0,001	0,002	0,00	0,00	0,001	5
Ejemplo comparativo 5	butóxido de polilititanoxano (grado de polimerización promedio: 2)	0,002	0,001	0,00	0,00	0,001	4
Ejemplo comparativo 6	butóxido de polilititanoxano (grado de polimerización promedio: 4)	0,001	0,001	0,00	0,00	0,002	4
Ejemplo comparativo 7	butóxido de polilititanoxano (grado de polimerización promedio: 7)	0,001	0,002	0,00	0,00	0,001	5
Ejemplo comparativo 8	butóxido de polilititanoxano (grado de polimerización promedio: 10)	0,001	0,001	0,00	0,00	0,001	3

[Ejemplos comparativos 9 a 13]

(Preparación de catalizador de reacción)

5

Se prepararon composiciones que contenían titanio de la misma manera que en el ejemplo 7 excepto que se usaron tetrabutoxititanio (fabricado por E.I. DuPont de Nemours & Company Inc., Tyzor TnBT) y los alcóxidos de polititanoxano obtenidos de los ejemplos de producción 1 a 4 en lugar de butóxido de polititanoxano (fabricado por E.I. DuPont de Nemours & Company Inc., nombre del producto: Tyzor BTP) en la preparación de las composiciones que contenían titanio.

10

(Producción de carbonato de diarilo)

15

El carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) se produjo de la misma manera que en el ejemplo 7 excepto que la temperatura como condición de calentamiento en la preparación de una composición A se cambió a 230 °C desde 200 °C, y se cambió el tiempo de calentamiento a 200 h desde 72 h. Los resultados se muestran en la Tabla 5. Dado que la cantidad de producción de carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) era inestable, el tiempo de operación continua fue de aproximadamente 8 a 30 horas.

Ejemplo comparativo	compuesto que contiene titanio	relación molar de cada compuesto con respecto a átomos de titanio					recuperación promedio de carbonato de difenilo [kg/h]	tiempo de operación continua [h]
		salicilato de metilo	salicilato de fenilo	carbonato de éster de salicilato	salicilato carbonato de fenilo	catecol		
Ejemplo comparativo 9	tetrabutoxititanio	0,25	4,1	0,30	0,50	0,05	1,0	24
Ejemplo comparativo 10	butóxido de polititanoxano (grado de polimerización promedio: 2)	0,30	4,2	0,25	0,60	0,04	0,8	20
Ejemplo comparativo 11	butóxido de polititanoxano (grado de polimerización promedio: 4)	0,35	4,1	0,30	0,40	0,03	0,7	15
Ejemplo comparativo 12	butóxido de polititanoxano (grado de polimerización promedio: 7)	0,20	4,1	0,35	0,50	0,02	0,9	30
Ejemplo comparativo 13	butóxido de polititanoxano (grado de polimerización promedio: 10)	0,25	4,1	0,25	0,30	0,03	0,6	8

[Ejemplos comparativos 14 a 18]**(Preparación de catalizador de reacción)**

5

Se prepararon composiciones que contenían titanio de la misma manera que en el ejemplo 7 excepto que se usaron tetrabutoxititanio (fabricado por E.I. DuPont de Nemours & Company Inc., Tyzor TnBT) y los alcóxidos de polititanoxano obtenidos de los ejemplos de producción 1 a 4 en lugar de butóxido de polititanoxano (fabricado por E.I. DuPont de Nemours & Company Inc., nombre del producto: Tyzor BTP) en la preparación de las composiciones que contenían titanio.

10

Se añadió carbonato de difenilo de manera que el contenido de titanio de la composición que contenía titanio obtenida cambió del 5 % en masa a aproximadamente el 0,6 % en masa.

(Producción de carbonato de diarilo)

15

El carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) se produjo de la misma manera que en el ejemplo 7 excepto que la temperatura como condición de calentamiento en la preparación de una composición A se cambió a 250 °C desde 200 °C, y se cambió el tiempo de calentamiento a 300 h desde 72 h. Los resultados se muestran en la Tabla 6. Dado que la cantidad de producción de carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) era inestable, el tiempo de operación continua fue de aproximadamente 9 a 20 horas. En la separación por destilación en una columna de destilación 130, un componente

20

de alto punto de ebullición eliminado del fondo de la columna contenía aproximadamente un 72 % en masa, aproximadamente un 70 % en masa, aproximadamente un 71 % en masa, aproximadamente un 72 % en masa y aproximadamente un 74 % en masa de un componente que tenía un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo, en el orden de los ejemplos comparativos 14 a 18.

Ejemplo comparativo	compuesto que contiene titanio	relación molar de cada compuesto con respecto a átomos de titanio					recuperación promedio de carbonato de difenilo [kg/h]	tiempo de operación continua [h]
		salicilato de metilo	salicilato de fenilo	carbonato de éster de salicilato	salicilato de carbonato de fenilo	catecol		
Ejemplo comparativo 14	tetrabutoxititanio	0,35	6,1	2,3	18,0	0,06	0,9	19
Ejemplo comparativo 15	butóxido de polititanoxano (grado de polimerización promedio: 2)	0,45	6,2	2,4	17,7	0,05	0,9	20
Ejemplo comparativo 16	butóxido de polititanoxano (grado de polimerización promedio: 4)	0,55	5,9	2,2	18,0	0,05	0,8	16
Ejemplo comparativo 17	butóxido de polititanoxano (grado de polimerización promedio: 7)	0,60	5,8	2,5	18,2	0,04	0,7	18
Ejemplo comparativo 18	butóxido de polititanoxano (grado de polimerización promedio: 10)	0,50	6,0	2,3	18,4	0,07	0,6	9

[Ejemplo 13]**(Preparación de la composición que contiene titanio)**

Se cargaron 7 kg de butóxido de polititanoxano (fabricado por E.I. DuPont de Nemours & Company Inc., nombre del producto: Tyzor BTP) en un reactor de tipo discontinuo equipado con un agitador, un calentador y una columna de destilación y que tenía un volumen de 60 l en una atmósfera de nitrógeno, y a continuación se cargaron 14 kg de fenol previamente destilado/purificado.

A continuación, la mezcla en el reactor de tipo discontinuo se calentó a 180 °C a presión normal mediante el calentador para hacer reaccionar la mezcla. El n-butanol generado por la reacción se recuperó de la parte superior de la columna de destilación. Además, el reactor de tipo discontinuo se despresurizó a aproximadamente 53 kPa y se recuperó el n-butanol.

A continuación, el reactor de tipo discontinuo se devolvió a una presión normal. Se cargaron en el mismo aproximadamente 18 kg de carbonato de difenilo. La mezcla en el reactor se calentó a aproximadamente 190 °C. A continuación, el reactor de tipo discontinuo se despresurizó a aproximadamente 1,3 kPa y el carbonato de difenilo que contenía un componente de bajo punto de ebullición se evaporó para obtener una composición que contenía titanio. Se añadió carbonato de difenilo de modo que la concentración de titanio de la composición que contenía titanio obtenida fuera del 5 % en masa.

(Aparato de producción de carbonato de diarilo)

En la figura 2 se muestra una vista de configuración esquemática de un aparato de producción usado en el ejemplo 13.

El aparato de producción está equipado con columnas de destilación 110 y 120 que tienen una estructura multietapa continua, una columna de destilación 130 y una columna de purificación por destilación 140.

Estos están conectados a través de líneas predeterminadas.

Específicamente, las líneas 1, 1', 12 y 13 son líneas de alimentación que suministran compuestos en bruto y una composición que contiene titanio, o similares. Las líneas 3 y 9 son líneas de recuperación que recuperan un compuesto de producto y otros materiales. Las líneas 2, 4, 5, 6, 7, 8 y 10 son líneas de transferencia. Una línea 11 es una línea de eliminación.

Los números de referencia designan 111, 121, 131 y 141 designan calderines y los números de referencia 112, 122, 132 y 142 designan condensadores. El número de referencia 113 designa un precalentador para ajustar un material de alimentación a una temperatura predeterminada.

(Preparación de la composición A)

En la columna de destilación 130, como se describe a continuación, se produjo un producto que tenía un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo para preparar una composición A.

La columna de destilación 130 era una columna de destilación rellena de Melapak CY y que tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 4 m, y estaba dotada del calderín 131 y el condensador 132.

Se suministraron aproximadamente 10 kg de la composición que contenía titanio preparada (concentración de titanio: aproximadamente un 5 % en masa) a la porción inferior de la columna de destilación 130. La temperatura de la composición que contenía titanio se controló a aproximadamente 200 °C. Este estado se mantuvo durante aproximadamente 72 h. Cuando se muestreó y se analizó parte de la composición que contenía titanio, se detectaron salicilato de fenilo y salicilato carbonato de fenilo que tenían un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo. La relación molar del total de salicilato de fenilo y salicilato carbonato de fenilo y átomos de titanio (total de salicilato de fenilo y salicilato carbonato de fenilo/átomos de titanio) era de aproximadamente 0,5. La mezcla (en lo sucesivo en el presente documento, también descrita como "composición A") del material del producto de alto punto de ebullición generado en la columna de destilación 130 y la composición que contenía titanio se usó como catalizador de reacción para la siguiente producción de un carbonato de diarilo.

(Producción de carbonato de diarilo)

La columna de destilación 110 tenía una estructura multietapa continua. La columna de destilación 110 estaba rellena de platos de tamices de 50 etapas y tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 12 m. En la columna de destilación 110, se suministró continuamente un líquido mixto (a) que contenía aproximadamente un 30 % en masa de carbonato de dimetilo y aproximadamente un 70 % en masa de fenol a aproximadamente 41 kg/h al plato de tamiz de la 50ª etapa desde la línea de alimentación 1 a través del precalentador 113. Por otro lado, se suministró continuamente un líquido mixto (b) que contenía aproximadamente un 70 % en masa de carbonato de dimetilo y aproximadamente un 30 % en

masa de fenol a aproximadamente 41 kg/h a la porción inferior de la columna de destilación 110 de la línea de alimentación 1'.

Se proporcionó una parte de concentración por debajo de la fase que suministraba continuamente los líquidos mixtos (a) y (b), y se proporcionó una parte de recuperación por encima de la etapa.

La cantidad de calor requerida para la reacción y la destilación se controló proporcionando un calentador externo, o haciendo circular un líquido en una parte inferior de la columna a través del calderín. El método controló la temperatura del fondo de la columna de destilación multietapa 110 a aproximadamente 230 °C, y controló la presión de la parte superior de la columna a aproximadamente 0,55 MPa-G.

A continuación, la composición A preparada se suministró gradualmente a la 45ª etapa de la columna de destilación 110 desde la porción inferior de la columna de destilación 130 usando la línea de transferencia 6, y la concentración de átomos de titanio en el fondo de la columna de destilación 110 se ajustó a aproximadamente 300 ppm. Se eliminó continuamente una solución de reacción a aproximadamente 21 kg/h a través de la línea de transferencia 2 desde el fondo de la columna de destilación multietapa continua 110.

Un componente de bajo punto de ebullición que contenía metanol como subproducto se eliminó de la parte superior de la columna de destilación 110. A continuación, el componente de bajo punto de ebullición se condensó mediante el condensador 112 y se recuperó de la línea de recuperación 3.

La solución de reacción eliminada de la línea de transferencia 2 como se ha descrito anteriormente se suministró a la columna de destilación multietapa continua 120.

La columna de destilación multietapa continua 120 estaba equipada con el calderín 121, la parte de concentración de una columna de destilación tipo plato de tamices (diámetro interno: 150 mm, longitud: aproximadamente 4 m) de 16 etapas, y la parte de recuperación rellena de Melapak CY y que tiene un diámetro interno de 150 mm y una longitud de aproximadamente 4 m. La posición de alimentación de la solución de reacción se fijó en la porción superior de la parte de concentración, y la velocidad de alimentación de la solución de reacción se fijó en aproximadamente 21 kg/h.

La temperatura del fondo de la columna de destilación 120 se controló a 210 °C, y la presión de la parte superior de la columna se controló a aproximadamente 13,3 kPa. Se realizó una reacción de dismutación en estas condiciones.

Se hizo circular un componente de bajo punto de ebullición que contenía fenol y carbonato de dimetilo a la columna de destilación 110 a través del condensador 122, la línea de transferencia 5 y la línea de alimentación 1 desde la parte superior de la columna de destilación 120.

Desde el fondo de la columna de destilación 120, la solución de reacción que contenía carbonato de difenilo se suministró a la columna de destilación 130 a través de la línea de transferencia 4 para realizar la separación por destilación.

La columna de destilación 130 era una columna de destilación rellena de Melapak CY y que tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 4 m, y estaba dotada del calderín 131 y el condensador 132.

La temperatura del fondo de la columna de destilación 130 se controló a aproximadamente 190 °C, y la presión de la parte superior de la columna se controló a aproximadamente 1,7 kPa.

El componente de bajo punto de ebullición que contenía carbonato de difenilo se eliminó de la parte superior de la columna y se suministró a la columna de purificación por destilación 140 a través del condensador 132 y la línea de transferencia 7.

Por otro lado, se hizo circular el componente de alto punto de ebullición que contenía la composición A a la columna de destilación 110 a través de la línea de transferencia 6 y la línea de alimentación 1.

La columna de purificación por destilación 140 era una columna de destilación rellena de Melapak CY y que tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 5 m, y se equipó con el calderín 141 y el condensador 142.

La solución de reacción que contenía carbonato de difenilo suministrada a la columna de purificación por destilación 140 a través de la línea de transferencia 7 desde la columna de destilación 130, se purificó en la columna de purificación por destilación 140. Se obtuvo un 99,8 % en masa del carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) de la línea de recuperación 9 por la purificación. La posición de la línea de recuperación 9 se fijó en la porción inferior de la columna de destilación situada por encima del fondo de la columna.

El componente de bajo punto de ebullición que contenía fenil carbonato de metilo se eliminó de la parte superior de la columna de purificación por destilación 140 y se hizo circular a la columna de destilación 120 a través de la línea de recuperación 10 y la línea de transferencia 2.

Después de realizar la operación continua descrita anteriormente durante aproximadamente 12 horas, la operación entró en un estado estable.

En ese momento, en la línea de transferencia 2, la composición del líquido contenía aproximadamente un 55 % en masa de fenol, aproximadamente un 26 % en masa de carbonato de dimetilo, aproximadamente un 17 % en masa de fenil carbonato de metilo, aproximadamente un 2 % en masa de carbonato de difenilo y aproximadamente un 0,09 % en masa de metanol. El caudal de la misma era de aproximadamente 40 kg/h.

En la línea de transferencia 4, la composición del líquido contenía aproximadamente un 0,1 % en masa de carbonato de dimetilo, aproximadamente un 17 % en masa de fenil carbonato de metilo, aproximadamente un 3 % en masa de fenol y aproximadamente un 80 % en masa de carbonato de difenilo. El caudal de la misma era de aproximadamente 6,2 kg/h.

En la línea de transferencia 7, la composición del líquido contenía aproximadamente un 78 % en masa de carbonato de difenilo, aproximadamente un 19 % en masa de fenil carbonato de metilo y aproximadamente un 3 % en masa de fenol. El caudal de la misma era de aproximadamente 5 kg/h.

Después de continuar adicionalmente la operación continua descrita anteriormente durante aproximadamente 100 h, el carbonato de difenilo recuperado de la línea de recuperación 9 podía producirse de forma estable a aproximadamente 4 kg/h.

Cuando se analizó el componente de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenido de la línea de eliminación 11, la relación de moles totales de ésteres de salicilato de salicilato de fenilo más éster de salicilato de metilo con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 1,3. La relación de moles de salicilato carbonato de fenilo con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 0,08. Además, la relación de moles de catecol con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 0,008.

En la separación por destilación en la columna de destilación 130, el componente de alto punto de ebullición eliminado del fondo de la columna contenía aproximadamente un 11 % en masa de un componente que tenía un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo.

[Ejemplo 14]

Se produjo carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) de la misma manera que en el ejemplo 13 excepto que se usó tetrabutóxido de titanio (fabricado por E.I. DuPont de Nemours & Company Inc., Tyzor TnBT) en lugar de butóxido de polítitanoxano (fabricado por E.I. DuPont de Nemours & Company Inc., nombre del producto: Tyzor BTP) en la preparación de una composición que contenía titanio, y la relación molar del total de salicilato de fenilo y salicilato carbonato de fenilo, y átomos de titanio (total de salicilato de fenilo y salicilato carbonato de fenilo/átomos de titanio) en una composición A se cambió a aproximadamente 1,1 desde aproximadamente 0,5 en la preparación de la composición A.

Se obtuvo un 99,8 % en masa de carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) de una línea de recuperación 9.

Un componente de bajo punto de ebullición que contenía fenil carbonato de metilo se eliminó de la parte superior de una columna de purificación por destilación 140 y se hizo circular a la columna de destilación 120 a través de una línea de recuperación 10 y una línea de transferencia 2.

Después de realizar la operación continua descrita anteriormente durante aproximadamente 12 horas, la operación entró en un estado estable.

En ese momento, en la línea de transferencia 2, la composición del líquido contenía aproximadamente un 53 % en masa de fenol, aproximadamente un 26 % en masa de carbonato de dimetilo, aproximadamente un 17 % en masa de fenil carbonato de metilo, aproximadamente un 2 % en masa de carbonato de difenilo y aproximadamente un 0,09 % en masa de metanol. El caudal de la misma era de aproximadamente 40 kg/h.

En la línea de transferencia 4, la composición del líquido contenía aproximadamente un 0,1 % en masa de carbonato de dimetilo, aproximadamente un 17 % en masa de fenil carbonato de metilo, aproximadamente un 3 % en masa de fenol y aproximadamente un 80 % en masa de carbonato de difenilo. El caudal de la misma era de aproximadamente 6,2 kg/h.

En la línea de transferencia 7, la composición del líquido contenía aproximadamente un 78 % en masa de carbonato de difenilo, aproximadamente un 19 % en masa de fenil carbonato de metilo y aproximadamente un 3 % en masa de fenol. El caudal de la misma era de aproximadamente 5 kg/h.

Después de continuar adicionalmente la operación continua descrita anteriormente durante aproximadamente 100 h, el carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) recuperado de la línea de recuperación 9 podía producirse de forma estable a aproximadamente 4 kg/h.

5 Cuando se analizó un componente de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenido de una línea de eliminación 11, la relación de moles totales de ésteres de salicilato de salicilato de fenilo más éster de salicilato de metilo con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 1,6. La relación de moles de salicilato carbonato de fenilo con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 0,4. Además, la relación de moles de catecol con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 0,01.

10 En la separación por destilación en una columna de destilación 130, una componente de alto punto de ebullición eliminado del fondo de una columna contenía aproximadamente un 12 % en masa de un componente que tenía un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo.

10 [Ejemplos 15 a 30]

15 Se produjo carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) de la misma manera que en el ejemplo 13, excepto que se usaron butóxidos de polititanoxano que tenían diferentes grados de polimerización promedio, obtenidos de los ejemplos de producción 1 a 4 como se muestra en la siguiente Tabla 7 en la preparación de una composición que contenía titanio, y la relación molar del total de salicilato de fenilo y salicilato carbonato de fenilo, y átomos de titanio (total de salicilato de fenilo y salicilato carbonato de fenilo/átomos de titanio) en una composición A se cambió como se muestra en la siguiente Tabla 7 en la preparación de la composición A. Los resultados se muestran en la Tabla 7. Los resultados mostraron que la operación continua fue posible durante 150 a 200 horas sin bloquear la columna de destilación cuando se suministraron las composiciones A preparadas en los ejemplos 15 a 30, y el carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) podía producirse de forma estable.

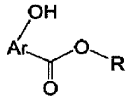
25 En la separación por destilación en una columna de destilación 130, un componente de alto punto de ebullición eliminado del fondo de una columna contenía aproximadamente un 9 % en masa, aproximadamente un 9 % en masa, aproximadamente un 8 % en masa, aproximadamente un 8 % en masa, aproximadamente un 18 % en masa, aproximadamente un 36 % en masa, aproximadamente un 32 % en masa, aproximadamente un 13 % en masa, aproximadamente un 12 % en masa, aproximadamente un 22 % en masa, aproximadamente un 38 % en masa, aproximadamente un 33 % en masa, aproximadamente un 23 % en masa, aproximadamente un 27 % en masa, aproximadamente un 31 % en masa y aproximadamente un 39 % en masa de un componente que tenía un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo, en el orden de los ejemplos 15 a 30.

Cuando se analizó un componente de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenido de una línea de eliminación 11, todos los ejemplos satisfacían los puntos (iv) a (vi) mencionados anteriormente, y podían producir de manera estable los carbonatos de diarilo. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

[Tabla 7]

	grado de polimerización promedio	relación molar de (salicilato de fenilo y salicilato carbonato de fenilo)/Ti en la composición A	estado de la columna de destilación al inicio de la alimentación	recuperación promedio de carbonato de difenilo [kg/h]	tiempo de operación continua [h]
Ejemplo 15	2	0,7	sin obstrucción	4,1	200
Ejemplo 16	4	0,5	sin obstrucción	4,0	200
Ejemplo 17	6	0,4	sin obstrucción	4,0	200
Ejemplo 18	10	0,4	sin obstrucción	4,1	200
Ejemplo 19	2	2,0	sin obstrucción	4,0	150
Ejemplo 20	2	3,5	sin obstrucción	3,5	150
Ejemplo 21	2	3,0	sin obstrucción	3,7	150
Ejemplo 22	2	1,5	sin obstrucción	4,0	120
Ejemplo 23	4	1,0	sin obstrucción	4,0	200
Ejemplo 24	4	2,0	sin obstrucción	3,9	150
Ejemplo 25	4	3,5	sin obstrucción	3,6	150
Ejemplo 26	4	3,0	sin obstrucción	3,7	150
Ejemplo 27	7	2,0	sin obstrucción	4,0	200
Ejemplo 28	7	2,5	sin obstrucción	3,9	150
Ejemplo 29	7	3,0	sin obstrucción	3,7	150
Ejemplo 30	7	3,5	sin obstrucción	3,6	150

[Tabla 8]

	relación molar de cada compuesto con respecto a átomos de titanio				
		salicilato de fenilo	carbonato de éster de salicilato	salicilato carbonato de fenilo	catecol
Ejemplo 15	0,1	1,0	0,07	0,1	0,01
Ejemplo 16	0,3	0,9	0,08	0,2	0,03
Ejemplo 17	0,3	0,9	0,10	0,4	0,02
Ejemplo 18	0,2	1,0	0,08	0,3	0,03
Ejemplo 19	0,5	2,5	0,10	0,6	0,04
Ejemplo 20	0,6	3,8	0,10	0,8	0,04
Ejemplo 21	0,4	3,6	0,08	0,7	0,02
Ejemplo 22	0,3	1,9	0,09	0,5	0,03
Ejemplo 23	0,2	1,6	0,06	0,4	0,02
Ejemplo 24	0,4	2,6	0,09	0,6	0,03
Ejemplo 25	0,6	3,8	0,10	0,9	0,02
Ejemplo 26	0,6	3,7	0,09	0,8	0,03
Ejemplo 27	0,5	2,6	0,07	0,6	0,04
Ejemplo 28	0,5	3,0	0,09	0,7	0,05
Ejemplo 29	0,4	3,6	0,10	0,9	0,04
Ejemplo 30	0,5	3,9	0,09	0,8	0,05

[Ejemplo 31]**(Preparación de la composición que contiene titanio)**

Se cargaron 7 kg de butóxido de polititanoxano (fabricado por E.I. DuPont de Nemours & Company Inc., nombre del producto: Tyzor BTP) en un reactor de tipo discontinuo equipado con un agitador, un calentador y una columna de destilación y que tenía un volumen de 60 l en una atmósfera de nitrógeno, y a continuación se cargaron 14 kg de fenol previamente destilado/purificado.

A continuación, la mezcla en el reactor de tipo discontinuo se calentó a 180 °C a presión normal mediante el calentador para hacer reaccionar la mezcla. El n-butanol generado por la reacción se recuperó de la parte superior de la columna de destilación. Además, el reactor de tipo discontinuo se despresurizó a aproximadamente 53 kPa y se recuperó el n-butanol.

A continuación, el reactor de tipo discontinuo se devolvió a una presión normal. Se cargaron en el mismo aproximadamente 18 kg de carbonato de difenilo. La mezcla en el reactor se calentó a aproximadamente 190 °C. A continuación, el reactor de tipo discontinuo se despresurizó a aproximadamente 1,3 kPa y el carbonato de difenilo que contenía un componente de bajo punto de ebullición se evaporó para obtener una composición que contenía titanio. Se añadió carbonato de difenilo de modo que la concentración de titanio de la composición que contenía titanio obtenida fuera del 5 % en masa.

(Preparación de la composición A)

A continuación, la composición que contenía titanio se calentó a 200 °C, y se mantuvo durante aproximadamente 120 h para obtener una composición A. A continuación, cuando se muestreó y se analizó parte de la composición A, se detectaron salicilato de fenilo y salicilato carbonato de fenilo que tenían un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo. La relación molar del total de salicilato de fenilo y salicilato carbonato de fenilo y átomos de titanio (total de salicilato de fenilo y salicilato carbonato de fenilo/átomos de titanio) era de aproximadamente 2,3. La composición A generada en el presente documento se usó como catalizador de reacción para la siguiente producción de un carbonato de diarilo.

(Aparato de producción de carbonato de diarilo)

En la figura 1 se muestra una vista de configuración esquemática de un aparato de producción usado en el ejemplo 31.

El aparato de producción está equipado con columnas de destilación 110 y 120 que tienen una estructura multietapa continua, una columna de destilación 130 y una columna de purificación por destilación 140.

Estos están conectados a través de líneas predeterminadas.

Específicamente, las líneas 1 y 12 son líneas de alimentación que suministran compuestos en bruto y una composición que contiene titanio, o similares. Las líneas 3 y 9 son líneas de recuperación que recuperan un compuesto de producto y otros materiales. Las líneas 2, 4, 5, 6, 7, 8 y 10 son líneas de transferencia. Una línea 11 es una línea de eliminación.

Los números de referencia 111, 121, 131 y 141 designan calderines y los números de referencia 112, 122, 132 y 142 designan condensadores. El número de referencia 113 designa un precalentador para ajustar un material de alimentación a una temperatura predeterminada.

(Producción de carbonato de diarilo)

La columna de destilación 110 tenía una estructura multietapa continua y estaba equipada con una parte de concentración y una parte de recuperación. La parte de concentración se rellenó con platos tamizados de 25 etapas, y tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 4,8 m. La parte de recuperación se rellenó con Melapak CY (fabricado por Sulzer Chemtech Ltd., Suiza) y tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 2,3 m.

En la columna de destilación 110, se suministraron continuamente carbonato de bis(3-metilbutilo), fenol y la composición A preparada anteriormente a aproximadamente 1830 g/h desde la línea de alimentación 1 a través del precalentador 113 desde el plato tamiz de la 25ª etapa para realizar una reacción de transesterificación. La velocidad de alimentación de cada líquido mixto de material se ajustó de modo que la relación en masa del carbonato de bis(3-metilbutilo) con respecto a fenol en el líquido mixto fuera de aproximadamente 1,08, y la concentración de átomos de titanio fuera de aproximadamente 500 ppm.

La parte de concentración se proporcionó por debajo de la etapa que suministraba continuamente el líquido mixto, y la parte de recuperación se proporcionó por encima de la etapa.

- La cantidad de calor requerida para la reacción y la destilación se controló proporcionando un calentador externo, o haciendo circular un líquido en una parte inferior de la columna a través del calderín 111. El método controló la temperatura del fondo de la columna de destilación multietapa 110 a aproximadamente 230 °C, y la presión de la parte superior de la columna a aproximadamente 140 kPa.
- 5 Se eliminó continuamente una solución de reacción a aproximadamente 1700 g/h a través de la línea de transferencia 2 desde el fondo de la columna de destilación multietapa continua 110.
- 10 Se eliminó de la parte superior de la columna un componente de bajo punto de ebullición que contenía 3-metil-1-butanol como subproducto. A continuación, el componente de bajo punto de ebullición se condensó mediante el condensador 112 y se recuperó mediante una relación de reflujo de 2 desde la línea de recuperación 3.
- 15 La solución de reacción eliminada de la línea de transferencia 2 como se ha descrito anteriormente se suministró a la columna de destilación multietapa continua 120.
- 20 La columna de destilación multietapa continua 120 está equipada con el calderín 121, la parte de concentración de una columna de destilación de tipo chimenea (diámetro interno: 150 mm, longitud: aproximadamente 6 m) de 5 etapas, y la parte de recuperación rellena de Melapak CY y que tiene un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 3,8 m. La posición de alimentación de la solución de reacción se fijó en la porción superior de la parte de concentración, y la velocidad de alimentación de la solución de reacción se fijó en aproximadamente 1700 g/h.
- La temperatura del fondo de la columna de destilación 120 se controló a 200 °C, y la presión de la parte superior de la columna se controló a aproximadamente 3 kPa. Se realizó una reacción de dismutación en estas condiciones.
- 25 Se hizo circular un componente de bajo punto de ebullición que contenía fenol y carbonato de bis(3-metilbutilo) a la columna de destilación 110 a través del condensador 122, la línea de transferencia 5 y la línea de alimentación 1 desde la parte superior de la columna de destilación 120.
- 30 Desde el fondo de la columna de destilación 120, la solución de reacción que contenía carbonato de difenilo se suministró a la columna de destilación 130 a través de la línea de transferencia 4 para realizar la separación por destilación.
- La columna de destilación 130 era una columna de destilación rellena de Melapak CY y que tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 4 m, y estaba dotada del calderín 131 y el condensador 132.
- 35 La temperatura del fondo de la columna de destilación 130 se controló a aproximadamente 180 °C, y la presión de la parte superior de la columna se controló a aproximadamente 0,5 kPa.
- 40 El componente de bajo punto de ebullición que contenía carbonato de difenilo se eliminó de la parte superior de la columna y se suministró a la columna de purificación por destilación 140 a través del condensador 132 y la línea de transferencia 7.
- Por otro lado, se hizo circular un componente de alto punto de ebullición que contenía una composición A a la columna de destilación 110 a través de la línea de transferencia 6 y la línea de alimentación 1.
- 45 La columna de purificación por destilación 140 era una columna de destilación rellena de Melapak CY y que tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 5 m, y se equipó con el calderín 141 y el condensador 142.
- 50 La solución de reacción que contenía carbonato de difenilo, suministrada a la columna de purificación por destilación 140 a través de la línea de transferencia 7 desde la columna de destilación 130, se purificó en la columna de purificación por destilación 140. Se obtuvo aproximadamente el 100 % en masa del carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) de la línea de recuperación 9 por la purificación. La posición de la línea de recuperación 9 se fijó en la porción inferior de la columna de destilación situada por encima del fondo de la columna.
- 55 El componente de bajo punto de ebullición que contenía fenil carbonato de 3-metilbutilo se eliminó de la parte superior de la columna de purificación por destilación 140 y se hizo circular a la columna de destilación 120 a través de la línea de recuperación 10 y la línea de transferencia 2.
- 60 La tasa de un componente de alto punto de ebullición que contenía titanio eliminado de la línea de eliminación 11 se ajustó a aproximadamente 7,7 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 1,5 % en masa), y la tasa de la composición A suministrada desde la línea de alimentación 12 se ajustó a aproximadamente 2,3 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 5 % en masa). Se detuvo la alimentación de la composición A desde la línea de alimentación 1.
- 65 Simultáneamente, se aumentó gradualmente la cantidad de líquido difundido por cada columna de destilación, de modo que la tasa de carbonato de difenilo recuperado de la línea de recuperación 9 fue de 1000 g/h.

Después de realizar la operación continua descrita anteriormente durante aproximadamente 12 horas, la operación entró en un estado estable.

En ese momento, en la línea de transferencia 2, la composición del líquido contenía aproximadamente un 15 % en masa de fenol, aproximadamente un 67 % en masa de carbonato de bis(3-metilbutilo), aproximadamente un 17 % en masa de fenil carbonato de 3-metilbutilo, aproximadamente un 0,3 % en masa de carbonato de difenilo y aproximadamente un 0,2 % en masa de 3-metil-1-butanol. El caudal de la misma era de aproximadamente 11402 g/h.

Los tiempos de residencia de la solución de reacción en estado estable en las columnas de destilación 110 y 120 fueron respectivamente de aproximadamente 1 h y aproximadamente 2,5 h.

La composición del líquido en la línea de recuperación 3 contenía aproximadamente un 100 % en masa de 3-metil-1-butanol. El caudal de la misma era de aproximadamente 823 g/h.

En la línea de transferencia 4, la composición del líquido contenía aproximadamente un 0,2 % en masa de carbonato de bis(3-metilbutilo), aproximadamente un 11 % en masa de fenil carbonato de 3-metilbutilo y aproximadamente un 84 % en masa de carbonato de difenilo. El caudal de la misma era de aproximadamente 1238 g/h.

En la línea de transferencia 5, la composición del líquido contenía aproximadamente un 0,2 % en masa de 3-metil-1-butanol, aproximadamente un 17 % en masa de fenol y aproximadamente un 83 % en masa de carbonato de bis(3-metilbutilo). El caudal de la misma era de aproximadamente 10300 g/h.

En la línea de transferencia 7, la composición del líquido contenía aproximadamente un 88 % en masa de carbonato de difenilo, aproximadamente un 12 % en masa de fenil carbonato de 3-metilbutilo y aproximadamente un 0,2 % en masa de carbonato de bis(3-metilbutilo). El caudal de la misma era de aproximadamente 1140 g/h.

Cuando se analizó el componente de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenido de la línea de eliminación 11, la relación de moles totales de salicilato de fenilo y éster de salicilato de 3-metilbutilo con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 2,6.

Después de continuar adicionalmente la operación continua descrita anteriormente durante aproximadamente 300 h, el carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) recuperado de la línea de recuperación 9 podía producirse de forma estable a aproximadamente 1000 g/h.

A continuación, la tasa del componente de alto punto de ebullición que contenía titanio eliminado de la línea de eliminación 11 se ajustó a aproximadamente 6 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 1,5 % en masa), y la tasa de la composición A suministrada desde la línea de alimentación 12 se ajustó a aproximadamente 1,8 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 5 % en masa). De manera similar, la operación continua se realizó durante aproximadamente 300 h.

De manera similar, el carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) recuperado de la línea de recuperación 9 podía producirse de forma estable a aproximadamente 1000 g/h.

Cuando se analizó el componente de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenido de la línea de eliminación 11, la relación de moles totales de ésteres de salicilato de salicilato de fenilo más éster de salicilato de 3-metilbutilo con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 3,0. La relación de moles de salicilato carbonato de fenilo con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 1,1. Además, la relación de moles de catecol con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 0,04.

En la separación por destilación en la columna de destilación 130, el componente de alto punto de ebullición eliminado del fondo de la columna contenía aproximadamente un 62 % en masa de un componente que tenía un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo.

[Ejemplos 32 a 35]

Se produjo carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) de la misma manera que en el ejemplo 31 excepto que se usaron carbonatos de dialquilo de los tipos que se muestran en la siguiente Tabla 9 en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), y la relación molar del total de salicilato de fenilo y salicilato carbonato de fenilo, y átomos de titanio (total de salicilato de fenilo y salicilato carbonato de fenilo/átomos de titanio) en una composición A se cambió como se muestra en la siguiente Tabla 9 en la preparación de la composición A. Un caudal en cada la línea de transferencia y la presión en una columna de destilación se ajustaron de acuerdo con el tipo de carbonato de dialquilo. Los resultados se muestran en la Tabla 9. Los resultados mostraron que la operación continua podía realizarse de manera estable durante mucho tiempo sin bloquear la columna de destilación en todos los ejemplos 31 a 35.

En la separación por destilación en una columna de destilación 130, un componente de alto punto de ebullición eliminado del fondo de una columna contenía aproximadamente un 28 % en masa, aproximadamente un 30 % en masa,

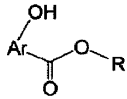
aproximadamente un 32 % en masa y aproximadamente un 38 % en masa de un componente que tenía un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo, en el orden de los ejemplos 32 a 35.

- 5 Cuando se analizó el componente de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenido de una línea de eliminación 11, todos los ejemplos satisfacían los puntos (iv) a (vi) mencionados anteriormente, y podían producir de manera estable los carbonatos de diarilo. Los resultados se muestran en la Tabla 10.

[Tabla 9]

	carbonato de dialquilo	relación molar de (salicilato de fenilo y salicilato carbonato de fenilo)/Ti en la composición A	estado de la columna de destilación al inicio de la alimentación	recuperación promedio de carbonato de difenilo [kg/h]	tiempo de operación continua [h]
Ejemplo 32	carbonato de bis(2-metilpropilo)	0,4	sin obstrucción	1,1	500
Ejemplo 33	carbonato de bis(2-etilbutilo)	0,5	sin obstrucción	1,0	600
Ejemplo 34	carbonato de di(n-butilo)	1,0	sin obstrucción	1,0	500
Ejemplo 35	carbonato de bis(n-pentilo)	1,5	sin obstrucción	0,9	500

[Tabla 10]

	relación molar de cada compuesto con respecto a átomos de titanio				
		salicilato de fenilo	carbonato de éster de salicilato	salicilato carbonato de fenilo	catecol
Ejemplo 32	0,1	1,1	0,06	0,2	0,02
Ejemplo 33	0,2	1,2	0,06	0,3	0,02
Ejemplo 34	0,3	1,6	0,08	0,5	0,03
Ejemplo 35	0,4	2,1	0,10	0,7	0,03

[Ejemplos comparativos 19 a 22]

5

(Preparación de catalizador de reacción)

10

Se prepararon composiciones que contenían titanio de la misma manera que en el ejemplo 13, excepto que se usaron butóxidos de polititanoxano que tenían diferentes grados de polimerización promedio, obtenidos de los ejemplos de producción 1 a 4, en lugar de butóxido de polititanoxano (fabricado por E.I. DuPont de Nemours & Company Inc., nombre del producto: Tyzor BTP) en la preparación de las composiciones que contenían titanio.

(Producción de carbonato de diarilo)

15

Se produjo carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) de la misma manera que en el ejemplo 13 excepto que se usó la composición que contenía titanio preparada anteriormente como catalizador de reacción para un carbonato de diarilo tal cual sin preparar una composición A a partir de la composición que contenía titanio. Los resultados se muestran en las Tablas 11 y 12. Cuando la composición que contenía titanio se suministró durante varias horas (3 a 6 h) en todos los ejemplos comparativos 19 a 22, la línea de alimentación 13 se bloqueó y la operación se volvió imposible.

[Tabla 11]

	grado de polimerización promedio	relación molar de (salicilato de fenilo y salicilato carbonato de fenilo)/Ti en la composición A	estado de la columna de destilación al inicio de la alimentación
Ejemplo comparativo 19	2	0,002	La columna de destilación se bloqueó durante la alimentación del catalizador, por lo que no fue posible realizar más operaciones
Ejemplo comparativo 20	4	0,003	La columna de destilación se bloqueó durante la alimentación del catalizador, por lo que no fue posible realizar más operaciones
Ejemplo comparativo 21	7	0,001	La columna de destilación se bloqueó durante la alimentación del catalizador, por lo que no fue posible realizar más operaciones
Ejemplo comparativo 22	10	0,002	La columna de destilación se bloqueó durante la alimentación del catalizador, por lo que no fue posible realizar más operaciones

[Tabla 12]

	grado de polimerización promedio	relación molar de cada compuesto con respecto a átomos de titanio		
		salicilato de metilo	salicilato de fenilo	carbonato de éster de salicilato
				salicilato carbonato de fenilo
Ejemplo comparativo 19	2	no detectado	0,001	no detectado
Ejemplo comparativo 20	4	no detectado	0,002	no detectado
Ejemplo comparativo 21	7	no detectado	no detectado	no detectado
Ejemplo comparativo 22	10	no detectado	0,001	no detectado

[Ejemplos comparativos 23 a 26]

(Preparación de catalizador de reacción)

5

Se prepararon composiciones que contenían titanio de la misma manera que en el ejemplo 13, excepto que se usaron butóxidos de polititanoxano que tenían diferentes grados de polimerización promedio, obtenidos de los ejemplos de producción 1 a 4, en lugar de butóxido de polititanoxano (fabricado por E.I. DuPont de Nemours & Company Inc., nombre del producto: Tyzor BTP) en la preparación de la composición que contenía titanio.

10

(Producción de carbonato de diarilo)

15

El carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) se produjo de la misma manera que en el ejemplo 13 excepto que la temperatura como condición de calentamiento en la preparación de una composición A se cambió a 230 °C desde 200 °C, y se cambió el tiempo de calentamiento a 200 h desde 72 h. Los resultados se muestran en las Tablas 13 y 14. No se produjo un problema de obstrucción al suministrar la composición A. Sin embargo, dado que la cantidad de producción de carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) era inestable, el tiempo de operación continua fue de aproximadamente 8 a 30 horas.

[Tabla 13]

	grado de polimerización promedio	relación molar de (salicilato de fenilo y salicilato carbonato de fenilo)/Ti en la composición A	estado de la columna de destilación al inicio de la alimentación	recuperación promedio de carbonato de difenilo [kg/h]	tiempo de operación continua [h]
Ejemplo comparativo 23	2	5,5	sin obstrucción	1,0	20
Ejemplo comparativo 24	4	5,0	sin obstrucción	0,7	15
Ejemplo comparativo 25	7	4,3	sin obstrucción	1,3	30
Ejemplo comparativo 26	10	4,5	sin obstrucción	0,6	8

[Tabla 14]

↵	grado de polimerización promedio↵	relación molar de cada compuesto con respecto a átomos de titanio↵				
		salicilato de metilo↵	salicilato de fenilo↵	carbonato de éster de salicilato↵	salicilato carbonato de fenilo↵	catecol↵
Ejemplo comparativo 23↵	2↵	0,5	5,5	0,4	0,7	0,03↵
Ejemplo comparativo 24↵	4↵	0,6	4,1	0,3	0,5	0,04↵
Ejemplo comparativo 25↵	7↵	0,5	4,1	0,3	0,5	0,02↵
Ejemplo comparativo 26↵	10↵	0,7	4,1	0,3	0,4	0,03↵

[Ejemplo 36]**(Preparación de la composición que contiene titanio)**

Se cargaron 200 kg de butóxido de polititanoxano (fabricado por E.I. DuPont de Nemours & Company Inc., nombre del producto: Tyzor BTP) en un reactor de tipo discontinuo equipado con un agitador, un calentador y una columna de destilación y que tenía un volumen de 1800 l en una atmósfera de nitrógeno, y a continuación se cargaron 485 kg de fenol previamente destilado/purificado.

A continuación, la mezcla en el reactor de tipo discontinuo se calentó a 180 °C a presión normal mediante el calentador para hacer reaccionar la mezcla. El n-butanol generado por la reacción se recuperó de la parte superior de la columna de destilación. Además, el reactor de tipo discontinuo se despresurizó a aproximadamente 53 kPa y se recuperó el n-butanol.

A continuación, el reactor de tipo discontinuo se devolvió a una presión normal. Se cargaron en el mismo aproximadamente 450 kg de carbonato de difenilo. La mezcla en el reactor se calentó a aproximadamente 190 °C. A continuación, el reactor de tipo discontinuo se despresurizó a aproximadamente 1,3 kPa y el carbonato de difenilo que contenía un componente de bajo punto de ebullición se evaporó para obtener una composición que contenía titanio. Se añadió carbonato de difenilo de modo que la concentración de titanio de la composición que contenía titanio obtenida fuera del 5 % en masa.

(Aparato de producción de carbonato de diarilo)

En la figura 2 se muestra una vista de configuración esquemática de un aparato de producción usado en el ejemplo 36.

El aparato de producción está equipado con columnas de destilación 110 y 120 que tienen una estructura multietapa continua, una columna de destilación 130 y una columna de purificación por destilación 140.

Estos están conectados a través de líneas predeterminadas.

Específicamente, las líneas 1, 1', 12 y 13 son líneas de alimentación que suministran compuestos en bruto y una composición que contiene titanio, o similares. Las líneas 3 y 9 son líneas de recuperación que recuperan un compuesto de producto y otros materiales. Las líneas 2, 4, 5, 6, 7, 8 y 10 son líneas de transferencia. Una línea 11 es una línea de eliminación.

Los números de referencia designan 111, 121, 131 y 141 designan calderines y los números de referencia 112, 122, 132 y 142 designan condensadores. El número de referencia 113 designa un precalentador para ajustar un material de alimentación a una temperatura predeterminada.

(Preparación de catalizador de reacción)

En la columna de destilación 130, como se describe a continuación, se produjo un producto que tenía un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo para preparar un catalizador de reacción.

La columna de destilación 130 era una columna de destilación rellena de Melapak CY y que tenía un diámetro interno de 3,4 m y una longitud de 17 m, y estaba dotada del calderín 131 y el condensador 132.

Se suministraron aproximadamente 5200 kg de la composición que contenía titanio preparada (concentración de titanio: aproximadamente un 5 % en masa) a la porción inferior de la columna de destilación 130. La temperatura de la composición que contenía titanio se controló a aproximadamente 200 °C. Este estado se mantuvo durante aproximadamente 60 h. Cuando se muestreó y se analizó parte de la composición que contenía titanio, se detectó salicilato de fenilo que tenía un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo. La relación molar de salicilato de fenilo y átomos de titanio (salicilato de fenilo/átomos de titanio) era de aproximadamente 0,4. La mezcla (en lo sucesivo en el presente documento, también descrita como "composición A") del material del producto de alto punto de ebullición generado en la columna de destilación 130 y la composición que contenía titanio se usó como catalizador de reacción para la siguiente producción de un carbonato de diarilo.

(Producción de carbonato de diarilo)

La columna de destilación 110 tenía una estructura multietapa continua. La columna de destilación 110 estaba rellena de platos de tamices de 80 etapas y tenía un diámetro interno de 5 m y una longitud de 33 m. En la columna de destilación 110, se suministró continuamente un líquido mixto (a) que contenía aproximadamente un 30 % en masa de carbonato de dimetilo y aproximadamente un 70 % en masa de fenol a aproximadamente 57 ton/h a la porción superior de la columna de destilación 110 desde la línea de alimentación 1 a través del precalentador 113. Por otro lado, se suministró continuamente un líquido mixto (b) que contenía aproximadamente un 70 % en masa de carbonato de dimetilo y

aproximadamente un 30 % en masa de fenol a aproximadamente 57 ton/h a la porción inferior de la columna de destilación 110 de la línea de alimentación 1'.

5 Se proporcionó una parte de concentración por debajo de la fase que suministraba continuamente los líquidos mixtos (a) y (b), y se proporcionó una parte de recuperación por encima de la etapa.

10 La cantidad de calor requerida para la reacción y la destilación se controló proporcionando un calentador externo, o haciendo circular un líquido en una parte inferior de la columna a través del calderín. El método controló la temperatura del fondo de la columna de destilación multietapa 110 a aproximadamente 230 °C, y controló la presión de la parte superior de la columna a aproximadamente 0,55 MPa-G.

15 A continuación, el catalizador de reacción preparado (composición A) se suministró gradualmente a la porción superior de la columna de destilación 110 desde la porción inferior de la columna de destilación 130 usando la línea de transferencia 6, y se ajustó una concentración de átomos de titanio en una solución de reacción de la columna de destilación 110 a aproximadamente 300 ppm. Se eliminó continuamente la solución de reacción a aproximadamente 60 ton/h a través de la línea de transferencia 2 desde el fondo de la columna de destilación multietapa continua 110.

20 Un componente de bajo punto de ebullición que contenía metanol como subproducto se eliminó continuamente de la parte superior de la columna de destilación 110.

La solución de reacción eliminada de la línea de transferencia 2 como se ha descrito anteriormente se suministró a la columna de destilación multietapa continua 120.

25 La columna de destilación multietapa continua 120 estaba equipada con la parte de concentración de 30 etapas de tipo plato de tamices, la parte de recuperación, el condensador 122 y el calderín 121. La parte de concentración tenía un diámetro interno de 5 m y una longitud de 31 m. La parte de recuperación se rellenó con Melapak CY. La posición de alimentación de la solución de reacción se fijó en la porción superior de la parte de concentración, y la velocidad de alimentación de la solución de reacción se fijó en aproximadamente 60 ton/h.

30 La temperatura del fondo de la columna de destilación 120 se controló a 210 °C, y la presión de la parte superior de la columna se controló a aproximadamente 13,3 kPa. Se realizó una reacción de dismutación en estas condiciones.

35 Se hizo circular un componente de bajo punto de ebullición que contenía fenol y carbonato de dimetilo a la columna de destilación 110 a través del condensador 122, la línea de transferencia 5 y la línea de alimentación 1 desde la parte superior de la columna de destilación 120.

40 Desde el fondo de la columna de destilación 120, se suministraron 14 ton/h de la solución de reacción que contenía carbonato de difenilo a la columna de destilación 130 a través de la línea de transferencia 4 para realizar la separación por destilación.

La columna de destilación 130 era una columna de destilación rellena de Melapak CY y que tenía un diámetro interno de 3,4 m y una longitud de 17 m, y estaba dotada del calderín 131 y el condensador 132.

45 La temperatura del fondo de la columna de destilación 130 se controló a aproximadamente 190 °C, y la presión de la parte superior de la columna se controló a aproximadamente 1,7 kPa.

50 El componente de bajo punto de ebullición que contenía carbonato de difenilo se eliminó de la parte superior de la columna y se suministró a la columna de purificación por destilación 140 a través del condensador 132 y la línea de transferencia 7.

Por otro lado, se hizo circular un componente de alto punto de ebullición que contenía el catalizador de reacción (composición A) a la columna de destilación 110 a través de la línea de transferencia 6 y la línea de alimentación 1.

55 La columna de purificación por destilación 140 era una columna de destilación rellena de Melapak CY y que tenía un diámetro interno de 2,8 m y una longitud de 22 m, y se equipó con el calderín 141 y el condensador 142.

60 La solución de reacción que contenía carbonato de difenilo suministrada a la columna de purificación por destilación 140 a través de la línea de transferencia 7 desde la columna de destilación 130, se purificó en la columna de purificación por destilación 140. Se obtuvo un 99,8 % en masa de carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) de la línea de recuperación 9 por la purificación. La posición de la línea de recuperación 9 se fijó en la porción inferior de la columna de destilación situada por encima del fondo de la columna.

65 El componente de bajo punto de ebullición que contenía fenil carbonato de metilo se eliminó de la parte superior de la columna de purificación por destilación 140 y se hizo circular a la columna de destilación 120 a través de la línea de recuperación 10 y la línea de transferencia 2.

Después de realizar la operación continua descrita anteriormente durante aproximadamente 24 horas, la operación entró en un estado estable.

En ese momento, en la línea de transferencia 2, la composición del líquido contenía aproximadamente un 55 % en masa de fenol, aproximadamente un 26 % en masa de carbonato de dimetilo, aproximadamente un 17 % en masa de fenil carbonato de metilo, aproximadamente un 2 % en masa de carbonato de difenilo y aproximadamente un 0,09 % en masa de metanol. El caudal de la misma era de aproximadamente 60 ton/h.

En la línea de transferencia 4, la composición del líquido contenía aproximadamente un 0,1 % en masa de carbonato de dimetilo, aproximadamente un 27 % en masa de fenil carbonato de metilo, aproximadamente un 3 % en masa de fenol y aproximadamente un 70 % en masa de carbonato de difenilo. El caudal de la misma era de aproximadamente 14 ton/h.

En la línea de transferencia 7, la composición del líquido contenía aproximadamente un 65 % en masa de carbonato de difenilo, aproximadamente un 33 % en masa de fenil carbonato de metilo y aproximadamente un 2 % en masa de fenol. El caudal de la misma era de aproximadamente 13 ton/h.

Después de continuar adicionalmente la operación continua descrita anteriormente durante aproximadamente 100 h, el carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) recuperado de la línea de recuperación 9 podía producirse de forma estable a aproximadamente 7,5 ton/h.

Cuando se analizó el componente de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenido de la línea de eliminación 11, la relación de moles totales de salicilato de fenilo y éster de salicilato de metilo con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 1,3.

Después de continuar adicionalmente la operación continua descrita anteriormente durante aproximadamente 500 h, el carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) recuperado de la línea de recuperación 9 podía producirse de forma estable a aproximadamente 7,6 ton/h.

A continuación, la tasa del componente de alto punto de ebullición que contenía titanio eliminado de la línea de eliminación 11 se ajustó a aproximadamente 2,0 kg/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 1 % en masa), y la tasa del catalizador de reacción suministrado desde la línea de alimentación 12 se ajustó a aproximadamente 4,0 kg/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 5 % en masa). De manera similar, la operación continua se realizó durante aproximadamente 500 h.

Cuando se analizó el componente de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenido de la línea de eliminación 11, la relación de moles totales de ésteres de salicilato de salicilato de fenilo más éster de salicilato de metilo con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 1,9. La relación de moles de salicilato carbonato de fenilo con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 0,8. Además, la relación de moles de catecol con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 0,03.

En la separación por destilación en la columna de destilación 130, el componente de alto punto de ebullición eliminado del fondo de la columna contenía aproximadamente un 40 % en masa de un componente que tenía un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo.

De manera similar, el carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) recuperado de la línea de recuperación 9 podía producirse de forma estable a aproximadamente 7,6 ton/h.

[Ejemplo 37]

(Preparación de la composición que contiene titanio)

Se preparó una composición que contenía titanio de la misma manera que en el ejemplo 7.

(Aparato de producción de carbonato de diarilo)

En la figura 3 se muestra una vista de configuración esquemática de un aparato de producción usado en el ejemplo 37.

El aparato de producción está equipado con reactores tipo vasija 210 y 220, una columna de destilación 330 y una columna de purificación por destilación 340.

Estos están conectados a través de líneas predeterminadas.

Específicamente, las líneas 1 y 12 son líneas de alimentación que suministran compuestos en bruto y una composición que contiene titanio, o similares. Las líneas 3 y 9 son líneas de recuperación que recuperan un compuesto de producto y otros materiales. Las líneas 2, 4, 5, 6, 7, 8 y 10 son líneas de transferencia. Una línea 11 es una línea de eliminación.

Los números de referencia 331 y 341 designan calderines y los números de referencia 312, 322, 332 y 342 designan condensadores. El número de referencia 211 designa un precalentador para ajustar un material de alimentación a una temperatura predeterminada.

5 (Preparación de catalizador de reacción)

En la columna de destilación 330, como se describe a continuación, se produjo un producto que tenía un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo para preparar un catalizador de reacción.

10 La columna de destilación 330 era una columna de destilación rellena de Melapak CY y que tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 4 m, y estaba dotada del calderín 331 y el condensador 332.

Se suministraron aproximadamente 14 kg de la composición que contenía titanio preparada (concentración de titanio: aproximadamente un 5 % en masa) a la porción inferior de la columna de destilación 330. La temperatura de la
15 composición que contenía titanio se controló a aproximadamente 200 °C. Este estado se mantuvo durante aproximadamente 72 h. Cuando se muestreó y se analizó parte de la composición que contenía titanio, se detectó salicilato de fenilo que tenía un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo. La relación molar de salicilato de fenilo y átomos de titanio (salicilato de fenilo/átomos de titanio) era de aproximadamente 0,5. La mezcla (en lo sucesivo en el presente documento, también descrita como "composición A") del material del producto de alto punto de ebullición
20 generado en la columna de destilación 330 y la composición que contenía titanio se usó como catalizador de reacción para la siguiente producción de un carbonato de diarilo.

(Producción de carbonato de diarilo)

25 Un líquido mixto que contenía aproximadamente un 50 % en masa de carbonato de dimetilo y aproximadamente un 50 % en masa de fenol se suministró continuamente a aproximadamente 80 kg/h al reactor de tipo vasija 210 (volumen: 300 l) dotado de un agitador desde la línea de alimentación 1 a través del precalentador 211.

30 La cantidad de calor requerida para la reacción y la destilación se controló proporcionando un calentador externo. El método controló la temperatura de una solución de reacción a aproximadamente 230 °C en el reactor de tipo vasija 210, y controló la presión de la parte superior de la columna de destilación 310 a aproximadamente 0,55 MPa-G.

A continuación, el catalizador de reacción preparado (composición A) se suministró gradualmente al reactor de tipo vasija 210 desde la porción inferior de la columna de destilación 330 usando la línea de transferencia 6, y la concentración de
35 átomos de titanio en la solución de reacción se ajustó a aproximadamente 1000 ppm para realizar una reacción de transesterificación. La solución de reacción que contenía fenil carbonato de metilo se eliminó continuamente a aproximadamente 21 kg/h a través de la línea de transferencia 2 del reactor de tipo vasija 210.

40 Un componente de bajo punto de ebullición que contenía metanol como subproducto se eliminó continuamente de la parte superior de la columna de destilación 310. A continuación, el componente de bajo punto de ebullición se condensó mediante el condensador 312 y se recuperó de la línea de recuperación 3.

La solución de reacción eliminada de la línea de transferencia 2 como se ha descrito anteriormente se suministró al
45 reactor de tipo vasija 220.

El reactor de tipo vasija 220 estaba equipado con un agitador y una columna de destilación 320 rellena de Melapak CY y que tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 1,5 m. La velocidad de alimentación de la solución de reacción se fijó en aproximadamente 21 kg/h.

50 En el reactor de tipo vasija 220, la temperatura de la solución de reacción se controló a 210 °C, y la presión de la parte superior de la columna de la misma se controló a aproximadamente 13,3 kPa. Se realizó una reacción de transesterificación o una reacción de dismutación de fenil carbonato de metilo en estas condiciones para producir carbonato de difenilo.

55 Se hizo circular un componente de bajo punto de ebullición que contenía fenol y carbonato de dimetilo al reactor de tipo vasija 210 a través del condensador 322, la línea de transferencia 5 y la línea de alimentación 1 desde la parte superior de la columna de destilación 320.

60 Desde el reactor de tipo vasija 220, la solución de reacción que contenía carbonato de difenilo se suministró a la columna de destilación 330 a través de la línea de transferencia 4 para realizar la separación por destilación.

La columna de destilación 330 era una columna de destilación rellena de Melapak CY y que tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 4 m, y estaba dotada del calderín 331 y el condensador 332.

65 La temperatura del fondo de la columna de destilación 330 se controló a aproximadamente 190 °C, y la presión de la parte superior de la columna se controló a aproximadamente 1,7 kPa.

El componente de bajo punto de ebullición que contenía carbonato de difenilo se eliminó de la parte superior de la columna y se suministró a la columna de purificación por destilación 340 a través del condensador 332 y la línea de transferencia 7.

Por otro lado, se hizo circular un componente de alto punto de ebullición que contenía el catalizador de reacción (composición A) a la columna de destilación 110 a través de la línea de transferencia 6 y la línea de alimentación 1.

La columna de purificación por destilación 340 era una columna de destilación rellena de Melapak CY y que tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 5 m, y se equipó con el calderín 341 y el condensador 342.

La solución de reacción que contenía carbonato de difenilo suministrada a la columna de purificación por destilación 340 a través de la línea de transferencia 7 desde la columna de destilación 330, se purificó en la columna de purificación por destilación 340. Se obtuvo un 99,8 % en masa de carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) de la línea de recuperación 9 por la purificación. La posición de la línea de recuperación 9 se fijó en la porción inferior de la columna de destilación situada por encima del fondo de la columna.

El componente de bajo punto de ebullición que contenía fenil carbonato de metilo se eliminó de la parte superior de la columna de purificación por destilación 340 y se hizo circular al reactor de tipo vasija 220 a través de la línea de recuperación 10.

Después de realizar la operación continua descrita anteriormente durante aproximadamente 24 horas, la operación entró en un estado estable.

En ese momento, en la línea de transferencia 2, la composición del líquido contenía aproximadamente un 60 % en masa de fenol, aproximadamente un 28 % en masa de carbonato de dimetilo, aproximadamente un 10 % en masa de fenil carbonato de metilo, aproximadamente un 1 % en masa de carbonato de difenilo y aproximadamente un 0,09 % en masa de metanol. El caudal de la misma era de aproximadamente 40 kg/h.

En la línea de transferencia 4, la composición del líquido contenía aproximadamente un 0,1 % en masa de carbonato de dimetilo, aproximadamente un 37 % en masa de fenil carbonato de metilo, aproximadamente un 3 % en masa de fenol y aproximadamente un 60 % en masa de carbonato de difenilo. El caudal de la misma era de aproximadamente 6,2 kg/h.

En la línea de transferencia 7, la composición del líquido contenía aproximadamente un 78 % en masa de carbonato de difenilo, aproximadamente un 19 % en masa de fenil carbonato de metilo y aproximadamente un 3 % en masa de fenol. El caudal de la misma era de aproximadamente 5 kg/h.

Después de continuar adicionalmente la operación continua descrita anteriormente durante aproximadamente 100 h, el carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) recuperado de la línea de recuperación 9 podía producirse de forma estable a aproximadamente 2,7 kg/h.

Cuando se analizó el componente de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenido de la línea de eliminación 11, la relación de moles totales de salicilato de fenilo y éster de salicilato de metilo con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 1,2.

Después de continuar adicionalmente la operación continua descrita anteriormente durante aproximadamente 500 h, el carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) recuperado de la línea de recuperación 9 podía producirse de forma estable a aproximadamente 2,7 kg/h.

A continuación, la tasa del componente de alto punto de ebullición que contenía titanio eliminado de la línea de eliminación 11 se ajustó a aproximadamente 5,0 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 2 % en masa), y la tasa del catalizador de reacción suministrado desde la línea de alimentación 12 se ajustó a aproximadamente 2,0 g/h (concentración de átomos de titanio: aproximadamente el 5 % en masa). De manera similar, la operación continua se realizó durante aproximadamente 500 h.

Cuando se analizó el componente de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenido de la línea de eliminación 11, la relación de moles totales de ésteres de salicilato de salicilato de fenilo más éster de salicilato de metilo con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 1,9. La relación de moles de salicilato carbonato de fenilo con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 0,8. Además, la relación de moles de catecol con respecto a moles de átomos de titanio era de aproximadamente 0,04.

En la separación por destilación en la columna de destilación 330, el componente de alto punto de ebullición eliminado del fondo de la columna contenía aproximadamente un 35 % en masa de un componente que tenía un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo.

De manera similar, el carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) recuperado de la línea de recuperación 9 podía producirse de forma estable a aproximadamente 2,7 kg/h.

[Ejemplo de producción 5]

(Producción de alcóxido de polititanoxano)

Se introdujeron 340 kg de tetrabutoxititanio (fabricado por E.I. DuPont de Nemours & Company Inc., Tyzor TnBT) en un reactor con un agitador. El reactor estaba equipado con un serpentín de refrigeración, una camisa calefactora y una columna de destilación. A continuación, se introdujeron 150 kg de n-butanol y se ajustó la temperatura interna del líquido a 0 °C.

Se ajustó el n-butanol hidratado que tenía una concentración de agua establecida en el 3 % en masa (% en peso) a 0 °C en otro reactor con un agitador. El reactor estaba equipado con un serpentín de refrigeración, una camisa calefactora y una columna de destilación.

El n-butanol hidratado se añadió al reactor con agitación a través de una línea.

El tiempo de adición se fijó en 1,5 hora y la cantidad de agua añadida se fijó en 0,5 equivalentes molares (con respecto a los moles de átomos de Ti en el reactor).

Un higrómetro de trazas analizó una solución de reacción con el tiempo y confirmó que el agua añadida se consumió en una reacción de hidrólisis y el valor analizado se volvió constante.

La solución de reacción obtenida se calentó con agitación y el n-butanol se evaporó usando la columna de destilación después de que la solución de reacción alcanzara 150 °C.

La composición del líquido evaporado se analizó mediante cromatografía de gases y se confirmó que la mayor parte de la cantidad evaporada se perdió. A continuación, se completó la destilación.

Cuando se analizó un líquido transparente e incoloro que quedaba en el reactor y se midió el contenido de Ti y el contenido de grupos alcoxi, se encontró que se obtuvo butóxido de polititanoxano que tenía un grado de polimerización promedio de 2.

[Ejemplos de producción 6 a 8]

Se produjeron alcóxidos de polititanoxano de la misma manera que en el [ejemplo de producción 1] anterior, excepto que la cantidad de agua añadida se cambió como se muestra en la Tabla 15. Después de que se completara la adición de agua, la solución de reacción obtenida como en el ejemplo de producción 5 se calentó con agitación y el n-butanol se evaporó usando la columna de destilación después de que la solución de reacción alcanzara 150 °C. La composición del líquido evaporado se analizó mediante cromatografía de gases y se confirmó que la mayor parte de la cantidad evaporada se perdió. A continuación, se completó la destilación. Cuando se analizó un líquido transparente e incoloro que quedaba en el reactor y se midió el contenido de Ti y el contenido de grupos alcoxi, se encontró que se obtuvieron butóxidos de polititanoxano que tenían diferentes grados de polimerización promedio como se muestra en la Tabla 15.

[Tabla 15]

cantidad añadida de agua con respecto a moles de titanio [equivalente molar]	grado de polimerización promedio	
ejemplo de producción 6	0,76	4
ejemplo de producción 7	0,86	7
ejemplo de producción 8	0,89	10

[Ejemplos 38 a 42]

Se produjo carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) de la misma manera que en el ejemplo 36 excepto que se usaron tetrabutoxititanio (fabricado por E.I. DuPont de Nemours & Company Inc., Tyzor TnBT) y los alcóxidos de polititanoxano obtenidos de los ejemplos de producción 5 a 8 en lugar de butóxido de polititanoxano (fabricado por E.I. DuPont de Nemours & Company Inc., nombre del producto: Tyzor BTP) en la preparación de una composición que contenía titanio.

En la separación por destilación en una columna de destilación 130, un componente de alto punto de ebullición eliminado del fondo de una columna contenía aproximadamente un 41 % en masa, aproximadamente un 45 % en masa, aproximadamente un 39 % en masa, aproximadamente un 50 % en masa y aproximadamente un 45 % en masa de un componente que tenía un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo, en el orden de los ejemplos 38 a 42.

Cuando se analizó un componente de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenido de una línea de eliminación 11, todos los ejemplos satisfacían los puntos (iv) a (vi) mencionados anteriormente, y podían producir de manera estable los carbonatos de diarilo. Los resultados se muestran en la Tabla 16.

[Tabla 16]

	compuesto que contiene titanio	relación molar de cada compuesto con respecto a átomos de titanio					recuperación promedio de carbonato de difenilo [ton/h]
		salicilato de metilo	salicilato de fenilo	carbonato de éster de salicilato	salicilato carbonato de fenilo	catecol	
Ejemplo 38	tetrabutoxititanio	0,3	2,3	0,2	0,5	0,04	7,7
Ejemplo 39	butóxido de polititanoxano (grado de polimerización promedio: 2)	0,4	2,1	0,3	0,6	0,05	7,6
Ejemplo 40	butóxido de polititanoxano (grado de polimerización promedio: 4)	0,2	2,5	0,5	0,7	0,03	7,6
Ejemplo 41	butóxido de polititanoxano (grado de polimerización promedio: 7)	0,5	2,3	0,3	0,6	0,05	7,5
Ejemplo 42	butóxido de polititanoxano (grado de polimerización promedio: 10)	0,5	2,4	0,3	0,7	0,05	7,5

[Ejemplos de producción 9 a 14]

- 5 Se prepararon composiciones que contenían titanio de la misma manera que en el ejemplo 13. A continuación se añadió salicilato de fenilo (fabricado por Aldrich Chemical) a la composición que contenía titanio sin preparar una composición A a partir de la composición que contenía titanio, y la mezcla obtenida se calentó a aproximadamente 170 °C para producir un líquido uniforme. La relación de salicilato de fenilo con respecto a moles de átomos de titanio se ajustó como se muestra en la siguiente Tabla 17.

10

[Tabla 17]

	relación de salicilato de fenilo con respecto a moles de átomos de titanio
ejemplo de producción 9	1,0
ejemplo de producción 10	0,5
ejemplo de producción 11	1,6
ejemplo de producción 12	4,2
ejemplo de producción 13	5,0
ejemplo de producción 14	10,0

[Ejemplos 43 a 45]

- 15 Se produjo carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) de la misma manera que en el ejemplo 13 excepto que se usaron las composiciones que contenían titanio obtenidas de los ejemplos de producción 9 a 11.

20 En la separación por destilación en una columna de destilación 130, un componente de alto punto de ebullición eliminado del fondo de una columna contenía aproximadamente un 14 % en masa, aproximadamente un 10 % en masa y aproximadamente un 23 % en masa de un componente que tenía un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo, en el orden de los ejemplos 43 a 45.

25 Cuando se analizó un componente de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenido de una línea de eliminación 11, todos los ejemplos satisfacían los puntos (iv) a (vi) mencionados anteriormente, y podían producir de manera estable los carbonatos de diarilo. Los resultados se muestran en la Tabla 18.

[Tabla 18]

	compuesto que contiene titanio	relación molar de cada compuesto con respecto a átomos de titanio					recuperación promedio de carbonato de difenilo [kg/h]
		salicilato de metilo	salicilato de fenilo	carbonato de éster de salicilato	salicilato carbonato de fenilo	catecol	
Ejemplo 8	composición obtenida del ejemplo de producción 9	0,4	2,0	0,1	0,3	0,04	4,0
Ejemplo 9	composición obtenida del ejemplo de producción 10	0,3	1,8	0,1	0,4	0,05	4,0
Ejemplo 10	composición obtenida del ejemplo de producción 11	0,3	2,4	0,1	0,4	0,04	3,9

[Ejemplos comparativos 27 a 29]

5 Se produjo carbonato de difenilo (carbonato de diarilo) de la misma manera que en el ejemplo 13 excepto que se usaron las composiciones que contenían titanio obtenidas de los ejemplos de producción 12 a 14.

10 No se provocó un problema de obstrucción al suministrar la composición que contenía titanio. Sin embargo, dado que la cantidad de producción de carbonato de difenilo era inestable, el tiempo de operación continua fue de aproximadamente 8 a 12 horas. Apenas se produjo carbonato de difenilo en el ejemplo comparativo 29 usando la composición que contenía titanio obtenida del ejemplo de producción 14. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 19.

[Tabla 19]

	compuesto que contiene titanio	relación molar de cada compuesto con respecto a átomos de titanio					recuperación promedio de carbonato de difenilo [kg/h]	tiempo de operación continua [h]
		salicilato de metilo	salicilato de fenilo	carbonato de éster de salicilato	salicilato carbonato de fenilo	catecol		
Ejemplo comparativo 27	composición obtenida del ejemplo de producción 12	0,6	4,5	0,2	0,7	0,05	0,6	10
Ejemplo comparativo 28	composición obtenida del ejemplo de producción 13	0,5	5,6	0,3	0,8	0,04	0,3	12
Ejemplo comparativo 29	composición obtenida del ejemplo de producción 14	0,8	12,0	0,3	0,9	0,05	0,08	8

[Ejemplos 46 a 51]

- 5 Se usaron tetrabutoxititanio (fabricado por E.I. DuPont de Nemours & Company Inc., nombre del producto: Tyzor TnBT), butóxido de polititanoxano (fabricado por E.I. DuPont de Nemours & Company Inc., nombre del producto: Tyzor BTP) y butóxidos de polititanoxano obtenidos de los ejemplos de producción 1 a 4, que eran composiciones de catalizador que contenían titanio, para un catalizador de reacción para un carbonato de diarilo. La operación de puesta en marcha se realizó de la misma manera que en el ejemplo 1 para producir el carbonato de diarilo.
- 10 En la separación por destilación en una columna de destilación 130, un componente de alto punto de ebullición eliminado del fondo de una columna contenía aproximadamente un 5 % en masa, aproximadamente un 6 % en masa, aproximadamente un 5 % en masa, aproximadamente un 7 % en masa, aproximadamente un 6 % en masa y aproximadamente un 6 % en masa de un componente que tenía un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo, en el orden de los ejemplos 46 a 51.
- 15 Los resultados del análisis de un componente de alto punto de ebullición que contenía titanio obtenido de una línea de eliminación 11 se muestran en la siguiente Tabla 20. Todos los ejemplos cumplieron las condiciones de los puntos (iv) a (vi) mencionados anteriormente, y podrían producir de manera estable los carbonatos de diarilo.

[Tabla 20]

	compuesto que contiene titanio	relación molar de cada compuesto con respecto a átomos de titanio					recuperación promedio de carbonato de difenilo [kg/h]
		salicilato de metilo	salicilato de fenilo	carbonato de éster de salicilato	salicilato carbonato de fenilo	catecol	
Ejemplo 46	tetrabutoxititanio (Tyzor TnBT)	0,1	0,4	0,02	0,03	0,02	1,1
Ejemplo 47	butóxido de polititanoxano (Tyzor-BTP)	0,1	0,3	0,01	0,03	0,02	1,0
Ejemplo 48	butóxido de polititanoxano obtenido del ejemplo de producción 1 (grado de polimerización promedio: 2)	0,2	0,5	0,02	0,04	0,03	1,2
Ejemplo 49	butóxido de polititanoxano obtenido del ejemplo de producción 2 (grado de polimerización promedio: 4)	0,1	0,5	0,02	0,03	0,01	1,0
Ejemplo 50	butóxido de polititanoxano obtenido del ejemplo de producción 3 (grado de polimerización promedio: 7)	0,3	0,6	0,02	0,05	0,02	1,1
Ejemplo 51	butóxido de polititanoxano obtenido del ejemplo de producción 4 (grado de polimerización promedio: 10)	0,2	0,5	0,01	0,03	0,02	1,0

[Ejemplo 52]

Se produjo un carbonato de diarilo como se describe a continuación, usando el aparato de producción del carbonato de diarilo que se muestra en la figura 1 descrito en el ejemplo 1.

(1) Operación de puesta en marcha

Se equipó una columna de destilación continua multietapa 110 con una parte de concentración y una parte de recuperación. La parte de concentración se rellenó con platos de tamices de 25 etapas, y tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 4,8 m. La parte de recuperación se rellenó con Melapak CY (fabricado por Sulzer Chemtech Ltd., Suiza) y tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 2,3 m. En la columna de destilación 110, un líquido mixto (una relación en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) con respecto a fenol en el líquido mixto fue de aproximadamente 1,08, y los átomos de estaño se ajustaron a aproximadamente 1500 ppm de la cantidad total de líquido) que incluía carbonato de bis(3-metilbutilo), fenol y fenóxido óxido de monoocilestaño (sintetizado a partir de la reacción de óxido hidróxido de monoocilestaño (Hokko Chemical Industry Co., Ltd.) y fenol) se suministró continuamente a aproximadamente 1800 g/h desde una línea de alimentación 1 a través del precalentador 113 del plato de tamices de la 25ª etapa para realizar una reacción de transesterificación.

La parte de concentración se proporcionó por debajo de la etapa que suministraba continuamente el líquido mixto, y la parte de recuperación se proporcionó por encima de la etapa.

La cantidad de calor requerida para la reacción y la destilación se controló proporcionando un calentador externo, o haciendo circular y suministrando un líquido en una parte inferior de la columna a través de un calderín 111. Así, la temperatura del fondo de la columna de destilación multietapa 110 se controló a aproximadamente 230 °C, y la presión de la parte superior de la columna se controló a aproximadamente 140 kPa.

Se eliminó continuamente una solución de reacción a aproximadamente 1650 g/h a través de una línea de transferencia 2 desde el fondo de la columna de destilación multietapa continua 110.

Se eliminó de la parte superior de la columna un componente de bajo punto de ebullición que contenía 3-metil-1-butanol como subproducto. A continuación, el componente de bajo punto de ebullición se condensó mediante un condensador 112 y se recuperó mediante una relación de reflujo de 2 desde una línea de recuperación 3.

La solución de reacción eliminada de la línea de transferencia 2 como se ha descrito anteriormente se suministró a una columna de destilación multietapa continua 120.

La columna de destilación multietapa continua 120 está equipada con un calderín 121, la parte de concentración de una columna de destilación de tipo chimenea (diámetro interno: 150 mm, longitud: aproximadamente 6 m) de 5 etapas, y una parte de recuperación rellena de Melapak CY y que tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 3,8 m. La solución de reacción se suministró a aproximadamente 1700 g/h a la porción superior de la parte de concentración.

La temperatura del fondo de la columna de destilación 120 se controló a 200 °C, y la presión de la parte superior de la columna se controló a aproximadamente 3 kPa. Se realizó una reacción de dismutación en estas condiciones.

Se hizo circular un componente de bajo punto de ebullición que contenía fenol y carbonato de bis(3-metilbutilo) a la columna de destilación 110 a través de un condensador 122, una línea de transferencia 5 y una línea de alimentación 1 desde la parte superior de la columna de destilación 120.

Desde el fondo de la columna de destilación 120, la solución de reacción que contenía carbonato de difenilo se suministró a una columna de destilación 130 a través de una línea de transferencia 4 para realizar la separación por destilación.

La columna de destilación 130 era una columna de destilación rellena de Melapak CY y que tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 4 m, y estaba dotada de un calderín 131 y un condensador 132.

La temperatura del fondo de la columna de destilación 130 se controló a aproximadamente 180 °C, y la presión de la parte superior de la columna se controló a aproximadamente 0,5 kPa.

El componente de bajo punto de ebullición que contenía carbonato de difenilo se eliminó de la parte superior de la columna y se suministró a una columna de purificación por destilación 140 a través del condensador 132 y una línea de transferencia 7.

Por otro lado, se hizo circular un componente de alto punto de ebullición que contenía un catalizador a la columna de destilación 110 a través de una línea de transferencia 6 y una línea de alimentación 1.

Una columna de purificación por destilación 140 era una columna de destilación rellena de Melapak CY y que tenía un diámetro interno de 150 mm y una longitud de 5 m, y se equipó con un calderín 141 y un condensador 142.

La solución de reacción que contenía carbonato de difenilo, suministrada a la columna de purificación por destilación 140 a través de la línea de transferencia 7 desde la columna de destilación 130, se purificó en la columna de purificación por destilación 140. Así, se obtuvo aproximadamente un 99 % en masa de carbonato de difenilo a partir de la línea de recuperación 9 situada por encima del fondo de la columna y situada en la porción inferior de la columna de destilación.

El componente de bajo punto de ebullición que contenía fenil carbonato de 3-metilbutilo se eliminó de la parte superior de la columna de purificación por destilación 140 y se hizo circular a la columna de destilación 120 a través de una línea de recuperación 10 y una línea de transferencia 2.

(2) Operación de control

Una tasa de una sustancia de alto punto de ebullición que contenía estaño eliminada de una línea de extracción 11 se ajustó a aproximadamente 2,3 g/h (concentración de átomos de estaño: aproximadamente el 5 % en masa), y una tasa de un líquido de fenol que contenía oxidofenóxido de octilestaño suministrado desde una línea de alimentación 12 se ajustó a aproximadamente 2,3 g/h (concentración de átomos de estaño: aproximadamente el 5 % en masa). Se detuvo la alimentación del oxidofenóxido de octilestaño desde la línea de alimentación 1.

Simultáneamente, se aumentó gradualmente la cantidad de líquido difundido por cada columna de destilación, de modo que la tasa de carbonato de difenilo recuperado de la línea de recuperación 9 fue de 1000 g/h.

Después de realizar la operación continua descrita anteriormente durante aproximadamente 12 horas, la operación entró en un estado estable.

En ese momento, en la línea de transferencia 2, la composición del líquido contenía aproximadamente un 15 % en masa de fenol, aproximadamente un 67 % en masa de carbonato de bis(3-metilbutilo), aproximadamente un 17 % en masa de fenil carbonato de 3-metilbutilo, aproximadamente un 0,3 % en masa de carbonato de difenilo y aproximadamente un 0,2 % en masa de 3-metil-1-butanol. El caudal de la misma era de aproximadamente 11402 g/h.

La composición del líquido en la línea de recuperación 3 contenía aproximadamente un 100 % en masa de 3-metil-1-butanol. El caudal de la misma era de aproximadamente 825 g/h.

En la línea de transferencia 4, la composición del líquido contenía aproximadamente un 0,2 % en masa de carbonato de bis(3-metilbutilo), aproximadamente un 11 % en masa de fenilo carbonato de 3-metilbutilo y aproximadamente un 84 % en masa de carbonato de difenilo. El caudal de la misma era de aproximadamente 1230 g/h.

En la línea de transferencia 5, la composición del líquido contenía aproximadamente un 0,2 % en masa de 3-metil-1-butanol, aproximadamente un 15 % en masa de fenol y aproximadamente un 84 % en masa de carbonato de bis(3-metilbutilo). El caudal de la misma era de aproximadamente 10300 g/h.

En la línea de transferencia 7, la composición del líquido contenía aproximadamente un 86 % en masa de carbonato de difenilo, aproximadamente un 13 % en masa de fenil carbonato de 3-metilbutilo y aproximadamente un 0,2 % en masa de carbonato de bis(3-metilbutilo). El caudal de la misma era de aproximadamente 1120 g/h.

Cuando se analizó el componente de alto punto de ebullición obtenido de la línea de eliminación 11, la relación de moles totales de salicilato de fenilo y éster de salicilato de 3-metilbutilo con respecto a moles de átomos de estaño era de aproximadamente 0,4.

Después de continuar adicionalmente la operación continua descrita anteriormente durante aproximadamente 100 h, el carbonato de difenilo recuperado de la línea de recuperación 9 podía producirse de forma estable a aproximadamente 1000 g/h.

A continuación, la tasa de la sustancia de alto punto de ebullición que contenía estaño eliminada de la línea de extracción 11 se ajustó a aproximadamente 1,8 g/h (concentración de átomos de estaño: aproximadamente el 5 % en masa), y la tasa del líquido de fenol que contenía oxidofenóxido de octilestaño suministrado desde la línea de alimentación 12 se ajustó a aproximadamente 1,8 g/h (concentración de átomos de estaño: aproximadamente el 5 % en peso). De manera similar, la operación continua se realizó durante aproximadamente 100 h.

Cuando se analizó el componente de alto punto de ebullición obtenido de la línea de eliminación 11, la relación de moles totales de ésteres de salicilato de salicilato de fenilo más éster de salicilato de 3-metilbutilo con respecto a moles de átomos de estaño era de aproximadamente 0,7. La relación de moles de salicilato carbonato de fenilo con respecto a moles de átomos de estaño era de aproximadamente 0,05. Además, la relación de moles de catecol con respecto a moles de átomos de estaño era de aproximadamente 0,02. La relación de un componente que tenía un punto de ebullición más

alto que el del carbonato de difenilo en el componente de alto punto de ebullición fue de aproximadamente el 23 % en masa.

5 De manera similar, el carbonato de difenilo recuperado de la línea de recuperación 9 podía producirse de forma estable a aproximadamente 1000 g/h.

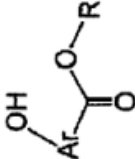
[Ejemplos 53 a 55]

10 Se produjeron carbonatos de diarilo de la misma manera que en el ejemplo 52 excepto que se usaron trietoxihierro (fabricado por Strem Chemicals, Inc.), tributoxialuminio (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y tripropoxircirconio (fabricado por Strem Chemicals, Inc.) respectivamente como catalizador que contenía metal en el orden en los ejemplos 53 a 55.

15 En la separación por destilación en una columna de destilación 130, un componente de alto punto de ebullición eliminado del fondo de una columna contenía aproximadamente un 14 % en masa, aproximadamente un 15 % en masa y aproximadamente un 17 % en masa de un componente que tenía un punto de ebullición más alto que el del carbonato de difenilo, en el orden de los ejemplos 53 a 55.

20 Cuando se analizó un componente de alto punto de ebullición obtenido de una línea de eliminación 11, todos los ejemplos satisfacían los puntos (iv) a (vi) mencionados anteriormente, y podían producir de manera estable los carbonatos de diarilo. Los resultados se muestran en la Tabla 21.

[Tabla 21]

	composición de catalizador que contiene metal	relación molar de cada compuesto con respecto a átomos de titanio					recuperación promedio de carbonato de difenilo [kg/h]
			salicilato de fenilo	carbonato de éster de salicilato	salicilato carbonato de fenilo	catecol	
Ejemplo 53	trietoxihierro	0,1	1,0	0,03	0,3	0,02	1,0
Ejemplo 54	tributoxialuminio	0,2	1,2	0,05	0,5	0,02	0,9
Ejemplo 55	tripropoxircirconio	0,1	0,9	0,03	0,4	0,03	0,9

[Ejemplos comparativos 30 a 33]

Se produjeron carbonatos de diarilo usando el aparato de producción que se muestra en la figura 1.

Se produjeron carbonatos de diarilo de la misma manera que en el ejemplo 52 excepto que se usaron fenóxido óxido de monoocilestaño, trietoxihierro (fabricado por Strem Chemicals, Inc.), tributoxialuminio (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y tripropoxycirconio (fabricado por Strem Chemicals, Inc.) respectivamente como catalizador que contenía metal en los ejemplos comparativos 30 a 33, y la operación de control se realizó como se describe a continuación.

(Operación de control)

Se realizó la misma operación de puesta en marcha que en el ejemplo 52 para ajustar la tasa de una sustancia de alto punto de ebullición que contenía metal eliminada de una línea de eliminación 11 a aproximadamente 2,4 g/h (concentración de átomos metálicos: aproximadamente el 5 % en masa), y una tasa de una composición de catalizador que contenía metal suministrada desde una línea de alimentación 12 a aproximadamente 2,4 g/h (concentración de átomos metálicos: aproximadamente el 5 % en masa). Simultáneamente, se aumentó gradualmente la cantidad de líquido difundido por cada columna de destilación, de modo que la tasa de carbonato de difenilo recuperado de una línea de recuperación 9 fue de 1000 g/h. Después de realizar una operación continua durante aproximadamente 12 horas, la operación entró en un estado estable.

A continuación, la tasa de un componente de alto punto de ebullición eliminado de la línea de eliminación 11 se ajustó gradualmente a aproximadamente 0,4 g/h (concentración de átomos metálicos: aproximadamente el 5 % en masa), y la tasa de un líquido de composición de catalizador que contenía metal suministrado desde la línea de alimentación 12 se ajustó gradualmente a aproximadamente 0,4 g/h (concentración de átomos metálicos: aproximadamente el 5 % en masa). La operación continua se realizó con la misma cantidad difundida de líquido que la del ejemplo 52.

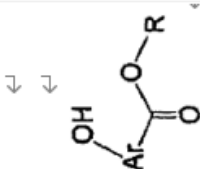
Sin embargo, dado que el carbonato de difenilo recuperado de la línea de recuperación 9 disminuyó gradualmente, se ajustó a la misma un líquido de material suministrado desde la línea de alimentación 1 correspondiente.

Después de realizar la operación continua durante aproximadamente 100 horas, la tasa de carbonato de difenilo recuperado de la línea de recuperación 9 en el estado estable fue de aproximadamente 150 g/hora.

Además, la tasa de la sustancia de alto punto de ebullición que contenía estaño eliminada de la línea de eliminación 11 se ajustó a aproximadamente 0,3 g/h (concentración de átomos metálicos: aproximadamente el 5 % en masa), y la tasa de la composición de catalizador que contenía metal suministrada desde la línea de alimentación 12 se ajustó a aproximadamente 0,3 g/h (concentración de átomos metálicos: aproximadamente el 5 % en masa). De manera similar, se realizó la operación continua.

Después de realizar la operación continua durante aproximadamente 100 h, la tasa de carbonato de difenilo recuperado de la línea de recuperación 9 en el estado estable fue de 20 g/h a 100 g/h. Los resultados del análisis del componente de alto punto de ebullición obtenido de la línea 11 se muestran en la Tabla 22.

[Tabla 22]

	composición de catalizador que contiene metal	relación molar de cada compuesto con respecto a átomos de titanio					recuperación promedio de carbonato de difenilo [kg/h]
			salicilato de fenilo	carbonato de éster de salicilato	salicilato carbonato de fenilo	catecol	
Ejemplo comparativo 30	fenóxido de monooctilestano	0,6	4,5	0,06	0,5	0,03	0,07
Ejemplo comparativo 31	trietoxihierro	0,7	4,2	0,05	0,7	0,02	0,09
Ejemplo comparativo 32	tributoxialuminio	0,5	4,6	0,09	0,6	0,02	0,06
Ejemplo comparativo 33	tripropoxircirconio	0,9	4,8	0,07	0,9	0,03	0,02

La presente solicitud se basa en la Solicitud de Patente Japonesa (N.º 2010-37928) presentada ante la Oficina de Patentes Japonesa el 23 de febrero de 2010, y la Solicitud de Patente Japonesa (N.º 2010-37930) presentada ante la Oficina de Patentes Japonesa el 23 de febrero de 2010.

Aplicabilidad industrial

El método de producción del carbonato de diarilo de la presente invención tiene aplicabilidad industrial como técnica para producir el carbonato de diarilo con una alta productividad estable.

Descripción de los números de referencia

1, 1', 12, 13 LÍNEA DE ALIMENTACIÓN

3, 9 LÍNEA DE RECUPERACIÓN

2, 4, 5, 6, 7, 8, 10 LÍNEA DE TRANSFERENCIA

11 LÍNEA DE EXTRACCIÓN

110, 120, 130, 310, 320, 330 COLUMNA DE DESTILACIÓN

140, 340 COLUMNA DE PURIFICACIÓN POR DESTILACIÓN

111, 121, 131, 141, 331, 341 CALDERÍN

112, 122, 132, 142, 312, 322, 332, 342 CONDENSADOR

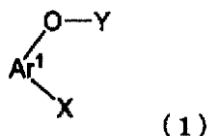
113, 114, 211 PRECALENTADOR

210, 220 REACTOR DE TIPO VASIJA

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un carbonato de diarilo, usando una composición de catalizador que contiene metal, como catalizador de reacción, que comprende:
- 5 una etapa (1) de someter un carbonato de dialquilo y un compuesto monohidroxiaromático a una reacción de transesterificación para obtener un carbonato de alquilarilo, y eliminar un alcohol como subproducto de un sistema de reacción;
- una etapa (2) de someter el carbonato de alquilarilo obtenido en la etapa (1) a una reacción de transesterificación o dismutación para obtener un producto de reacción que incluye el carbonato de diarilo;
- 10 una etapa (3) de destilar el producto de reacción obtenido en la etapa (2) para separar el producto de reacción en un componente de bajo punto de ebullición que incluye el carbonato de diarilo y un componente de alto punto de ebullición que incluye el catalizador de reacción; y
- una etapa (4) de reciclar el componente de alto punto de ebullición separado en la etapa (3) en las etapas (1) y/o (2), en donde:
- 15 el componente de alto punto de ebullición separado en la etapa (3) incluye un 70 % en masa o menos de un componente que tiene un punto de ebullición más alto que el del carbonato de diarilo;
- el componente de alto punto de ebullición separado en la etapa (3) incluye un compuesto representado por la fórmula (1):

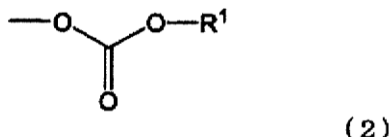
[Fórmula 1]



20

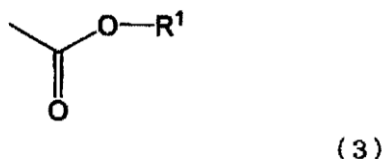
en donde Ar¹ representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, X e Y-O se encuentran en una posición orto entre sí, X representa un grupo hidroxí o un sustituyente dado por la fórmula (2) o (3), e Y representa hidrógeno o un sustituyente dado por la fórmula (3), siendo las fórmulas (2) y (3) de la siguiente manera:

[Fórmula 2]



25

[Fórmula 3]



30

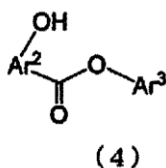
en donde R¹ representa un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alifático alicíclico que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, o un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono; y

el componente de alto punto de ebullición reciclado en la etapa (4) incluye los compuestos dados por (i) a (iii):

- (i) un compuesto de fórmula (1), en donde X representa la fórmula (2) o (3), e Y representa la fórmula (3);
- (ii) un compuesto de fórmula (1), en donde X representa un grupo hidroxí, e Y representa la fórmula (3), y/o un compuesto
- 35 de fórmula (1), en donde X representa la fórmula (3), e Y representa hidrógeno;
- (iii) un compuesto de fórmula (1), en donde X representa un grupo hidroxí, e Y representa hidrógeno;
- satisfaciendo los compuestos de (i) a (iii) las condiciones dadas por (iv) a (vi), respectivamente:
- (iv) "moles totales de los compuestos de (i)/moles de átomos metálicos" es de 0,005 a 20;
- (v) "moles totales de los compuestos de (ii)/moles de átomos metálicos" es de 0,005 a 4; y
- 40 (vi) "moles del compuesto de (iii)/moles de átomos metálicos" es inferior a 2.

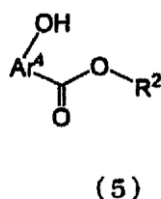
2. El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición de catalizador que contiene metal es una composición de catalizador que contiene titanio.
- 5 3. El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la composición de catalizador que contiene titanio es una composición que contiene titanio formada por un carbonato de diarilo y una composición de ariloxititanio, y el titanio que constituye la composición de ariloxititanio tiene un contenido del 0,1 al 20 % en masa basado en el 100 % en masa de la composición que contiene titanio.
- 10 4. El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el titanio que constituye la composición de ariloxititanio es tetravalente.
5. El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, en donde la composición de ariloxititanio tiene 1 o más y 4 o menos grupos arilo por átomo de titanio.
- 15 6. El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde se usa un disolvente de reacción en las etapas (1) y/o (2), y la composición de catalizador que contiene metal es soluble en el disolvente de reacción o forma una fase homogénea con el disolvente de reacción.
- 20 7. El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el compuesto representado por la fórmula (1) es al menos un seleccionado de un grupo de compuestos representados por las siguientes fórmulas (4) a (8):

[Fórmula 4]



- 25 en donde Ar² representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, Ar³ representa un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y dos sustituyentes en Ar² se sitúan en una posición orto entre sí;

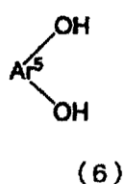
[Fórmula 5]



- 30 en donde Ar⁴ representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, R² representa un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo alifático alicíclico que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, y dos sustituyentes en Ar⁴ se sitúan en una posición orto entre sí;

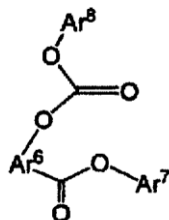
35

[Fórmula 6]



en donde Ar^5 representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y dos grupos hidroxi en Ar^5 se sitúan en una posición orto entre sí;

[Fórmula 7]

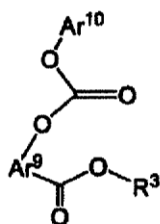


(7)

5

en donde Ar^6 representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, Ar^7 y Ar^8 representan independientemente cada uno un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y dos sustituyentes en Ar^6 se sitúan en una posición orto entre sí; y

[Fórmula 8]



(8)

10

en donde Ar^9 representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, Ar^{10} representa un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, R^3 representa un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo alifático alicíclico que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, y dos sustituyentes en Ar^9 se sitúan en una posición orto entre sí.

15

8. El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el componente de alto punto de ebullición reciclado en la etapa (4) tiene "moles totales de los compuestos representados por la fórmula (1)/moles de átomos metálicos" de 0,005 a 10.

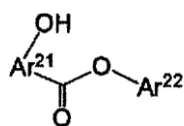
20

9. El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde las etapas (1) y/o (2) se realizan en presencia de una composición A que comprende un carbonato de diarilo, una composición de ariloxititanio y un compuesto representado por las siguientes fórmulas (X) y/o (Y), y

la composición A tiene una relación de moles totales de los compuestos representados por las siguientes fórmulas (X) e (Y) con respecto a moles de átomos de titanio (un total de los compuestos representados por las fórmulas (X) e (Y)/átomos de titanio) de 0,005 a 4, siendo las fórmulas (X) e (Y):

25

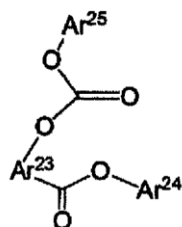
[Fórmula 9]



(X)

en donde Ar^{21} representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, Ar^{22} representa un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y dos sustituyentes en Ar^{21} se sitúan en una posición orto entre sí; y

[Fórmula 10]



(Y)

en donde Ar^{23} representa un grupo arileno sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, Ar^{24} y Ar^{25} representan independientemente cada uno un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y dos sustituyentes en Ar^{23} se sitúan en una posición orto entre sí.

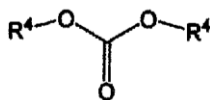
10. El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además
muestrear el componente de alto punto de ebullición reciclado en la etapa (4),
añadir un ligando monodentado o polidentado capaz de coordinarse con los átomos metálicos, al componente de alto
punto de ebullición muestreado en 1 equivalente o más con respecto a los átomos de titanio en el mismo para preparar
una muestra de análisis, y
analizar la muestra de análisis para cuantificar los compuestos dados por (i) a (iii) incluidos en el componente de alto
punto de ebullición.

11. El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que
comprende además
muestrear el componente de alto punto de ebullición reciclado en la etapa (4),
añadir al menos un aditivo al componente de alto punto de ebullición muestreado a 1 equivalente o más con respecto a
los átomos metálicos en el mismo para preparar una muestra de análisis, estando el aditivo seleccionado del grupo que
consiste en agua, compuestos polihidroxi, compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, compuestos heterocíclicos
que contienen azufre, alcoholes sustituidos con flúor y ácidos orgánicos sustituidos con flúor, y
analizar la muestra de análisis por cromatografía de gases o líquida para cuantificar los compuestos dados por (i) a (iii)
incluidos en el componente de alto punto de ebullición.

12. El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, que comprende además
realizar un control de manera que los compuestos dados por (i) a (iii) incluidos en el componente de alto punto de ebullición
reciclado en la etapa (4) satisfagan las condiciones de (iv) a (vi), respectivamente,
después de la etapa de cuantificación de los compuestos dados por (i) a (iii) de acuerdo con la reivindicación 10 u 11.

13. El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde
el carbonato de dialquilo usado en la etapa (1) es un compuesto representado por la fórmula (9):

[Fórmula 11]



(9)

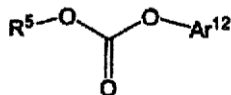
en donde R^4 representa un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo alifático
alíciclico que tiene de 5 a 12 átomos de carbono,
el compuesto monohidroxiaromático usado en la etapa (1) es un compuesto representado por la fórmula (10):

[Fórmula 12]

Ar¹¹-OH (10)

en donde Ar¹¹ representa un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, el carbonato de alquilarilo obtenido en la etapa (1) es un compuesto representado por la fórmula (11):

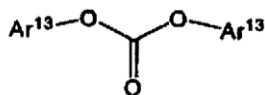
[Fórmula 13]



(11)

en donde R⁵ representa un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo alifático alicíclico que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, y Ar¹² representa un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y el carbonato de diarilo obtenido en la etapa (2) es un compuesto representado por la fórmula (12):

[Fórmula 14]



(12)

en donde Ar¹³ representa un grupo arilo sin sustituir o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono.

14. El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con la reivindicación 9, en donde, en las etapas (1) y/o (2), la producción del carbonato de diarilo se inicia suministrando la composición A.

15. El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde las reacciones en las etapas (1) y (2) se realizan usando un aparato de reacción que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un tanque de agitación, un tanque de agitación con impulsores multietapa, una columna rellena, una columna de destilación, una columna de destilación multietapa, una columna de destilación multietapa continua, un reactor que comprende un soporte interno y un reactor de circulación forzada.

16. El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con la reivindicación 15, en donde en la etapa (1), el carbonato de dialquilo y el compuesto monohidroxiaromático se suministran continuamente al aparato de reacción, y en la etapa (2), el producto de reacción obtenido se elimina continuamente del aparato de reacción.

17. El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en donde los átomos metálicos en la composición de catalizador que contiene metal en la etapa (1) o (2) tienen un contenido del 0,0001 al 20 % en masa.

18. El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con la reivindicación 13, en donde R⁴ en la fórmula (9) es un grupo alquilo alifático que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.

19. El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en donde las etapas (1) y (2) tienen una temperatura de reacción de 150 a 300 °C, y un tiempo de reacción de 0,05 a 50 h.

20. El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en donde la destilación en la etapa (3) se realiza mediante una columna de destilación, la columna de destilación tiene una temperatura de 150 a 300 °C en el fondo de la columna, y la columna de destilación proporciona un tiempo de residencia de 0,02 a 100 h en el fondo de la columna.

21. El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, en donde la composición de ariloxititanio es fenoxititanio.

22. El método para producir el carbonato de diarilo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en donde el carbonato de diarilo es carbonato de difenilo.

Figura 1

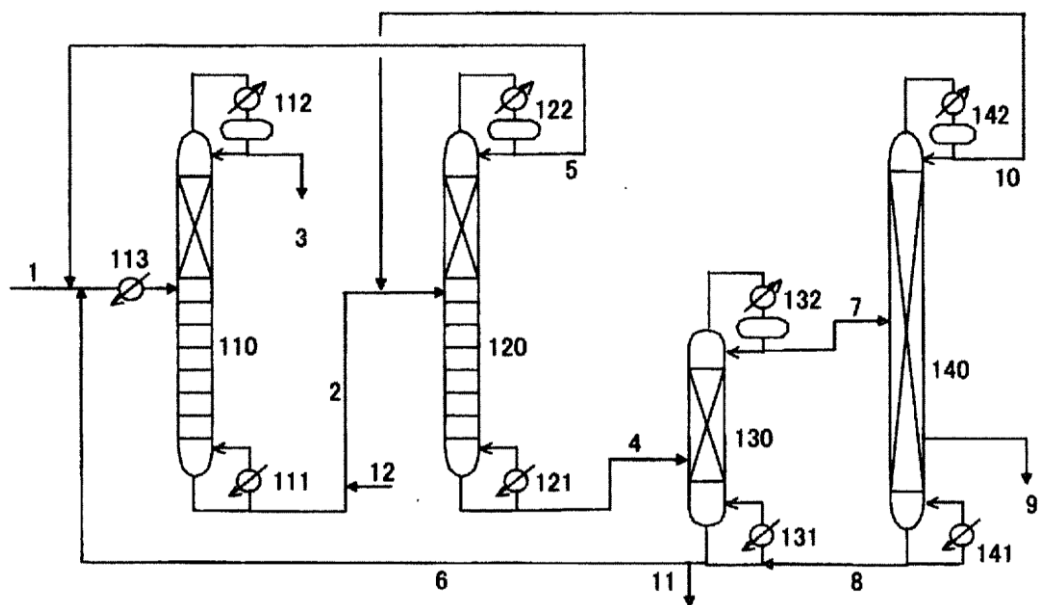


Figura 2

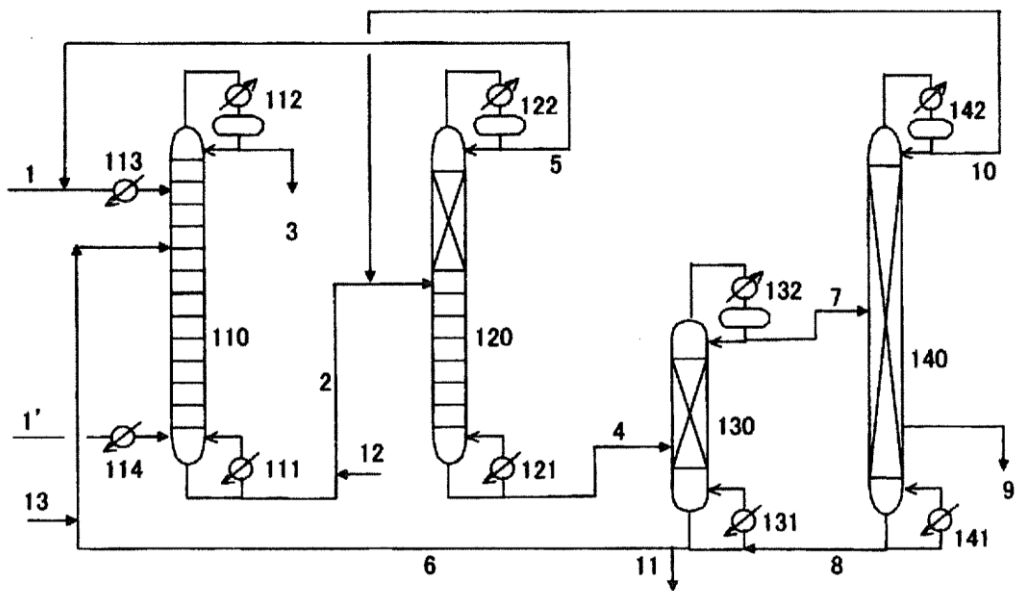


Figura 3

