

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 815 531**

51 Int. Cl.:

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

C07C 67/02 (2006.01)

B01J 32/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2015 PCT/EP2015/078456**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2016 WO16087559**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2015 E 15804134 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2020 EP 3227022**

54 Título: **Procedimientos para la preparación de un catalizador, un carbonato aromático que usa el mismo y un policarbonato**

30 Prioridad:

04.12.2014 EP 14196231

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

30.03.2021

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)**

**Carel van Bylandtlaan 30
2596 HR The Hague, NL**

72 Inventor/es:

**VAPORCIYAN, GARO GARBIS y
YU, KUNQUAN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 815 531 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

Procedimientos para la preparación de un catalizador, un carbonato aromático que usa el mismo y un policarbonato

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un catalizador que implica una etapa de secado del portador del catalizador; a un procedimiento para preparar un carbonato aromático, tal como el carbonato de diarilo, mediante el uso del catalizador así preparado o secado; y a un procedimiento para preparar un policarbonato a partir del carbonato de diarilo así preparado.

Antecedentes de la invención

Se sabe que se producen carbonatos aromáticos a partir de un carbonato de dialquilo y un alcohol arílico. Por ejemplo, el carbonato aromático puede ser un carbonato de diarilo, tal como el carbonato de difenilo, que puede prepararse a partir de un carbonato de dialquilo y un alcohol arílico. En tales procedimientos, el carbonato de dialquilo se convierte en carbonato de diarilo a través de las siguientes etapas. En una primera etapa, la transesterificación del carbonato de dialquilo con el alcohol arílico tiene lugar para producir carbonato de alquilarilo (también un carbonato aromático) y alcohol alquílico. En una segunda etapa, tiene lugar la desproporción del carbonato de alquilarilo para producir carbonato de diarilo y carbonato de dialquilo. También puede tener lugar una transesterificación adicional del carbonato de alquilarilo con alcohol arílico produciendo carbonato de diarilo y alcohol alquílico.

Por ejemplo, el documento US5210268 describe un procedimiento para producir un carbonato aromático o una mezcla de carbonatos aromáticos mediante una reacción de transesterificación entre un material de partida seleccionado de un carbonato de dialquilo, un carbonato de alquilarilo y una mezcla de los mismos y un reactivo seleccionado de un compuesto hidroxil aromático, un carbonato de alquilarilo y una mezcla de los mismos, en donde el material de partida y el reactivo se alimentan continuamente a una columna de destilación continua multietapas para efectuar una reacción de transesterificación. Además, en dicho documento se describe también un procedimiento para preparar un policarbonato aromático.

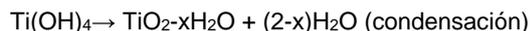
El documento WO2011067263 describe un procedimiento para preparar un carbonato de diarilo (preferentemente carbonato de difenilo) a partir de carbonato de dialquilo (tal como carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo) y un alcohol arílico (preferentemente fenol), en donde el catalizador puede ser uno seleccionado de una amplia variedad de catalizadores. Por ejemplo, dicho documento WO2011067263 describe el uso de un compuesto de fórmula TiX_4 , en donde X puede ser un grupo acetoxi, alcoxi, arilalcoxi o ariloxi. Dicho compuesto de fórmula TiX_4 puede usarse como un catalizador homogéneo. Sin embargo, antes de usarlo como un catalizador, también puede usarse una solución que comprende dicho compuesto de fórmula TiX_4 para impregnar un portador, lo que da como resultado un catalizador soportado heterogéneo que contiene titanio.

Un ejemplo de la impregnación mencionada anteriormente se describe en el documento WO2011014374. En el párrafo [00106] de dicho documento WO2011014374, se describe que los soportes pueden requerir la eliminación del agua condensada en los poros antes de poner en contacto los compuestos organometálicos con los soportes para realizar la inmovilización, en donde el agua condensada en un soporte se define como el contenido de agua que puede eliminarse al secar el soporte a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 400 °C en flujo de gas seco o al vacío, dependiendo de la composición química del soporte. En el Experimento 3 de dicho documento WO2011014374, se preparó un catalizador soportado que contiene titanio de la siguiente manera (como se resume) que implica el secado y la impregnación como se mencionó anteriormente. En primer lugar, se trató un gel de sílice granular (el portador) con una solución acuosa de hidróxido de sodio. Dicho tratamiento está destinado a aumentar el número de grupos silanol (Si-OH) en la superficie del portador de sílice, lo cual es beneficioso para cargar una cantidad relativamente alta de titanio en el portador durante el tratamiento con una solución de n-butóxido de titanio mencionado a continuación. Luego se lavó el gel de sílice, primero con agua fría y luego con agua caliente (aproximadamente 80 °C), para eliminar cantidades trazas de sodio en la sílice. El gel de sílice tratado resultante se secó a 125 °C durante 2 horas y luego a 300 °C durante 2 horas bajo purga de nitrógeno. Además, se preparó una solución de n-butóxido de titanio mediante disolución del n-butóxido de titanio en tolueno seco. Esta solución se hizo circular en flujo ascendente a través de un reactor en donde se cargó el soporte de gel de sílice granular seco. Después de hacer circular la solución de n-butóxido de titanio a través del reactor a temperatura ambiente durante 15 minutos, el reactor se calentó a 168 °C y la circulación se continuó a esa temperatura durante 4,5 horas. Después de enfriar el reactor y drenar el exceso de la solución del reactor, el catalizador soportado se lavó con un flujo ascendente de tolueno seco durante 1,5 horas. Finalmente, el catalizador lavado se secó a 168 °C en gas nitrógeno (flujo ascendente) durante 2 horas.

En la práctica, los portadores de catalizadores, como por ejemplo la sílice antes mencionada, pueden contener agua en cierta medida, como también se reconoce en el documento WO2011014374 discutido anteriormente. Dependiendo del contenido de humedad de la atmósfera en la que se almacena el portador del catalizador, el contenido de agua puede ser de hasta 15 % en peso, típicamente 1-3 % en peso. Además, el agua puede originarse a partir de cualquier procedimiento de pretratamiento del portador, incluido el tratamiento mencionado anteriormente con una solución

acuosa de hidróxido de sodio seguido de una o más etapas de lavado con agua. La presencia de agua en el portador puede ser problemática ya que esta agua puede reaccionar con un compuesto que contiene metal, como el TiX_4 mencionado anteriormente, usado para impregnar el portador y/o puede provocar reacciones no deseadas en cualquier etapa de reacción posterior en donde se usa el catalizador, como en el procedimiento mencionado anteriormente para preparar un carbonato aromático a partir de un carbonato de dialquilo y un alcohol arílico.

Por ejemplo, en el caso donde dicho TiX_4 es el tetraalcóxido de titanio ($Ti(OR)_4$), el agua reacciona con dicho compuesto de la siguiente manera:



Por lo tanto, dicha reacción da como resultado la producción de dióxido de titanio de fórmula TiO_2 , también conocido como óxido de titanio(IV) o titania. La presencia de dicho TiO_2 es desventajosa, ya que tiene poca o ninguna actividad catalítica, más especialmente en el procedimiento mencionado anteriormente para la preparación de carbonatos aromáticos a partir de un carbonato de dialquilo y un alcohol arílico. Por lo tanto, es deseable evitar la formación de TiO_2 y, por lo tanto, la pérdida del valioso metal Ti, tanto como sea posible. Además, el TiO_2 es un polvo que no es soluble en la mayoría de los solventes. Por lo tanto, otra desventaja de la formación de TiO_2 es que este polvo cubre la superficie del portador del catalizador previsto, bloqueando así el acceso a los poros del portador del catalizador a la solución de impregnación que contiene el compuesto que contiene metal, de modo que solo una parte relativamente pequeña de la superficie interna y externa del portador del catalizador se impregna con dicha solución. En resumen, la presencia de agua puede dar como resultado un catalizador cuya actividad puede ser muy inferior al nivel de actividad deseado.

Además, la presencia de agua puede ser problemática durante el uso del catalizador. Por ejemplo, en el caso donde se usa un catalizador heterogéneo, por ejemplo, un catalizador soportado que contiene titanio como el catalizador preparado en el Experimento 3 del documento WO2011014374 mencionado anteriormente, el agua puede introducirse por diversas razones. Por ejemplo, si durante el mantenimiento tiene que abrirse la columna que contiene dicho catalizador, el catalizador puede entrar en contacto con la humedad del aire y retener así una cierta cantidad de agua. Esta agua puede reaccionar entonces con grupos que contienen metal, como los grupos $-(OR)_3Ti-O-Si$, de modo que se forma $Ti(OH)_4$, que puede convertirse en polvo de TiO_2 como se ilustró anteriormente. Además, cuando durante el uso de dicho catalizador soportado que contiene una cierta cantidad de agua, también se usa un catalizador homogéneo, tal como una solución que contiene $Ti(OR)_4$, las reacciones antes mencionadas de hidrólisis y condensación que dan como resultado el polvo de TiO_2 también pueden tener lugar.

Por lo tanto, en la práctica, es necesario eliminar el agua de un portador antes de realizar la impregnación y preparar el catalizador. Del mismo modo, es necesario eliminar el agua de un catalizador soportado después que el catalizador haya sido preparado. El documento WO2011014374 antes mencionado enseña a eliminar dicha agua, antes de la impregnación del portador, mediante el secado a 125 °C durante 2 horas y luego a 300 °C durante 2 horas bajo purga de nitrógeno. Es una desventaja que se necesite una temperatura tan alta para efectuar el secado. Otra desventaja es que debe usarse una corriente de gas nitrógeno. Una primera desventaja asociada con el uso de una corriente de gas nitrógeno es que se requiere un almacenamiento costoso para el gas nitrógeno. En segundo lugar, el uso de la corriente de gas nitrógeno da como resultado una corriente que comprende nitrógeno y agua, de la que es necesario separar el agua antes de poder reciclar el nitrógeno y para la separación se necesita un compresor. Alternativamente, si no se recicla el nitrógeno, pero el nitrógeno se usa una vez en el procedimiento de secado, esto daría como resultado la pérdida de nitrógeno valioso, pero también la necesidad de depurar la corriente de nitrógeno usada antes de que el gas nitrógeno pueda ventilarse en el aire. Todas las opciones anteriores dan como resultado un equipo adicional para almacenar el gas nitrógeno, para separar el agua del gas nitrógeno usado y para depurar el gas nitrógeno usado antes de ventilarlo al aire. En tercer lugar, una desventaja adicional asociada con el uso de una corriente de gas nitrógeno es que el gas nitrógeno no es un agente secante muy eficiente, ya que es un gas que tiene que eliminar un líquido (agua). Generalmente, las interacciones entre un gas y un líquido son relativamente menos fuertes. Una desventaja adicional es que es engorroso y complicado medir el contenido de agua en una corriente de gas nitrógeno que se ha usado como agente secante, para determinar si el secado se ha completado. Los métodos sencillos de determinación del contenido de agua, como los métodos de Karl Fischer, no pueden aplicarse a las corrientes de gas nitrógeno.

Además, en el procedimiento de preparación del catalizador descrito anteriormente en el documento WO2011014374, el portador seco se impregna con una solución de n-butóxido de titanio en tolueno. Finalmente, dicho portador se seca a 168 °C en gas nitrógeno (flujo ascendente) durante 2 horas. Esta etapa de secado (eliminación del tolueno) es desventajosa pues se necesita aplicar una elevada temperatura y se debe usar gas nitrógeno. En la discusión anterior también se hace referencia a las desventajas asociadas con el uso de gas nitrógeno como agente secante. Además, el uso de tolueno es generalmente indeseable, ya que es inflamable y, por lo tanto, un químico peligroso. No es deseable tener un inventario adicional de hidrocarburos (almacenamiento) en un sitio de producción química, especialmente si el hidrocarburo en cuestión es peligroso, como el tolueno. Además, la corriente de gas nitrógeno resultante de dicha etapa de eliminación del tolueno tendrá que enviarse a un sistema de depuración antes de ventilar el gas nitrógeno al aire y el tolueno restante tendrá que quemarse. Esto daría como resultado la pérdida de gas

5 nitrógeno (agente secante valioso) y de tolueno (solvente valioso). El tolueno debe eliminarse, ya que la presencia del mismo en cualquier etapa posterior en donde el catalizador se usa para catalizar una determinada reacción, debe ser minimizada, como en el procedimiento antes mencionado para preparar un carbonato aromático a partir de un carbonato de dialquilo y un alcohol arílico. Una vez que comienza la reacción principal deseada es difícil eliminar completamente el tolueno del sistema (por ejemplo, fabricación de un carbonato aromático) y esto plantea el riesgo de que el tolueno contamine varias corrientes del proceso resultante de dicha reacción principal. Más en particular, en la preparación de un carbonato aromático a partir de un carbonato de dialquilo y un alcohol arílico, dicho carbonato de dialquilo (uno de los materiales de partida) se usa generalmente como solvente y se desea que no se introduzca ningún otro solvente que no corresponda a ninguno de los materiales de partida o productos de dicho procedimiento de producción de carbonato de diarilo. Por lo tanto, se desea omitir también el uso de un solvente como el tolueno o cualquier otro solvente en el procedimiento de preparación del catalizador, cuyo solvente tendría que ser eliminado completamente antes de usar el catalizador.

15 Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento que implica secar el portador de catalizador y preparar un catalizador en el que se soporta un metal, y un procedimiento para preparar un catalizador a partir de dicho portador de catalizador seco, cuyo catalizador puede usarse en un procedimiento para preparar carbonatos aromáticos a partir de un carbonato de dialquilo y un alcohol arílico, en donde el catalizador comprende un portador sobre el que se soporta un metal y en donde el catalizador se prepara impregnando el portador seco con una solución en donde se disuelve un compuesto que contiene el metal, en cuyo procedimiento una o más de las desventajas antes mencionadas no ocurren u ocurren en menor medida.

Resumen de la invención

25 Sorprendentemente, se descubrió que dicho procedimiento de preparación del catalizador puede lograrse al poner en contacto el portador con un agente secante que comprende un carbonato orgánico.

30 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un catalizador que comprende un portador sobre el que se soporta un metal, dicho procedimiento comprende secar el portador al poner en contacto el portador con un agente secante que comprende un carbonato orgánico lo que da como resultado un portador seco; e impregnar el portador seco con una solución en donde el compuesto que contiene el metal se disuelve en un solvente que es un carbonato orgánico o un alcohol.

35 El procedimiento de secado de la presente invención sorprendentemente no tiene muchos de los inconvenientes antes mencionados identificados anteriormente en relación con el procedimiento de secado de la técnica anterior. Además, una ventaja adicional de la presente invención es que el agente secante usado en el procedimiento de secado antes mencionado y la etapa de secado del procedimiento de preparación del catalizador y el solvente usado en la etapa de impregnación del procedimiento de preparación del catalizador pueden ser carbonatos orgánicos, preferentemente el mismo carbonato orgánico, y por lo tanto puede elegirse para que sea el mismo que el carbonato de dialquilo que se usará en cualquier etapa posterior de preparación de un carbonato aromático mediante la reacción de un carbonato de dialquilo y un alcohol arílico en presencia del catalizador así preparado o seco.

45 Parece ser, sorprendentemente, que un carbonato orgánico, tal como un carbonato de dialquilo, es un buen agente secante del portador del catalizador, tan bueno o mejor que los agentes secantes convencionales, tal como una corriente de gas nitrógeno. Los carbonatos orgánicos tienen una capacidad de absorción de agua relativamente alta y eliminan el agua relativamente rápido. Además, sorprendentemente parece que dicho carbonato orgánico también es un buen solvente para preparar una solución en donde se disuelve el compuesto que contiene metal, con cuya solución se impregnará el portador del catalizador seco, tan bueno o mejor que los solventes convencionales como el tolueno. Dado que en el procedimiento de preparación del catalizador el carbonato orgánico (agente secante y solvente) puede ser el mismo que el carbonato de dialquilo que se usará en cualquier etapa posterior de preparación de un carbonato aromático mediante la reacción de un carbonato de dialquilo y un alcohol arílico en presencia del catalizador así preparado, no es necesario eliminar el carbonato orgánico usado en la etapa de impregnación. Esto conduce a una preparación del catalizador y un procedimiento de puesta en marcha simplificados, que ahorran tiempo y son más eficientes. Además, la presente invención evita ventajosamente el uso de solventes distintos de los carbonatos orgánicos, otros solventes pueden ser inflamables, como el tolueno.

55 Alternativamente, en la presente invención, el solvente para la solución de impregnación puede ser un alcohol que incluso resulta en muchas de las ventajas antes mencionadas, discutidas en relación con el uso de un carbonato orgánico en la etapa de secado. Además, dicho alcohol puede elegirse ventajosamente para ser el mismo que el alcohol a usar o que se forma en cualquier etapa posterior de preparación de un carbonato aromático, al hacer reaccionar un carbonato de dialquilo y un alcohol arílico en presencia del catalizador así preparado. Por ejemplo, puede usarse un alcohol arílico (como el fenol) como dicho solvente de impregnación. Alternativamente, puede usarse un alcohol alquílico como dicho solvente de impregnación, preferentemente un alcohol alquílico que sea el mismo alcohol alquílico que se produce al preparar un carbonato aromático de la manera antes mencionada, por ejemplo, el etanol en caso de que se use dietil carbonato como uno de los materiales de partida.

65 Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un carbonato aromático, que puede ser un

carbonato de alquilarilo o un carbonato de diarilo, usando el catalizador preparado de acuerdo con el procedimiento de preparación del catalizador de la presente invención o el catalizador secado de acuerdo con el procedimiento de secado de la presente invención. Aún más, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un policarbonato a partir de un carbonato de diarilo preparado de acuerdo con el procedimiento de preparación de un carbonato aromático de la presente invención.

Breve descripción del dibujo

La Figura 1 muestra una realización de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

En el procedimiento de preparación del catalizador de la presente invención, el portador se pone en contacto con un agente secante que comprende un carbonato orgánico.

Dicho portador del catalizador puede ser cualquier portador. Preferentemente, dicho portador es un portador inorgánico poroso. Además, preferentemente, la superficie del portador contiene grupos hidroxilo, grupos alcoxi o una mezcla de estos grupos, más preferentemente grupos hidroxilo. Los portadores adecuados que pueden contener grupos hidroxilo y/o grupos alcoxi en su superficie son los portadores de óxido metálico, materiales zeolíticos y materiales carbonosos. Ejemplos adecuados de materiales zeolíticos son MCM-41, MCM-48 y SBA-15. Si el portador es el portador de óxido metálico antes mencionado, el óxido metálico es preferentemente un óxido metálico seleccionado del grupo que consiste en sílice, alúmina, circonia, titanía, óxido de vanadio y óxido de molibdeno, más preferentemente sílice, alúmina y circonia, incluso más preferentemente sílice y alúmina, o mezcla de los mismos, tal como sílice-alúmina. Preferentemente, el portador es sílice. Un ejemplo particular de sílice es el gel de sílice.

El portador del catalizador puede tener cualquier forma. Puede estar en forma de pelotillas, extruidos, esferas, gránulos, panales y similares, en tamaños que varían de 1 mm a 5 mm para varios reactores de lecho fijo. Alternativamente, puede elegirse usar tela tejida o malla hecha de fibra de vidrio o fibra de carbono o ambas como soporte junto con materiales de empaques estructurados, que tengan la forma y el tamaño adecuados dependiendo de los tipos de reactores. Los soportes en forma de polvo o microesferas también pueden usarse para la preparación de los catalizadores que se usarán para el reactor agitado o en suspensión.

Las propiedades adicionales del portador de catalizador poroso que pueden usarse en la presente invención, tal como el área de superficie BET ("BET" = Brunauer-Emmett-Teller), el volumen de poros y el diámetro medio de poro, pueden variar dentro de intervalos amplios. Por ejemplo, el área de superficie BET puede ser de 50 a 700 m²/g, el volumen de poro puede ser de 0,4 a 1,0 cm³/g y/o el diámetro medio de poro puede ser de 50 a 500 Å. Existe una gran variedad de portadores disponibles comercialmente que tienen una o más de las propiedades antes mencionadas.

Además, en la presente invención, el agente secante usado para secar el portador de catalizador antes descrito comprende un carbonato orgánico. Se puede usar cualquier carbonato orgánico. Para que tenga lugar el secado, generalmente el contenido de agua del carbonato orgánico antes del secado debe ser inferior al contenido de agua final que se desea lograr para que el portador de catalizador o el catalizador se seque. Por lo tanto, si hay algo de agua presente en el carbonato orgánico antes del secado, el contenido de agua de ese carbonato orgánico, que depende del contenido de agua objetivo para el portador de catalizador, puede variar dentro de intervalos amplios. Adecuadamente, antes del secado, el carbonato orgánico no contiene agua o tiene un contenido de agua como máximo de 1 % en peso (= 10 000 partes por millón en peso (ppmw)), más adecuadamente como máximo 5000 ppmw, más adecuadamente como máximo 2000 ppmw, más adecuadamente como máximo 1000 ppmw, más adecuadamente como máximo 500 ppmw, más adecuadamente como máximo 200 ppmw, más adecuadamente como máximo 100 ppmw, más adecuadamente como máximo 50 ppmw, más adecuadamente como máximo 20 ppmw, más adecuadamente como máximo 10 ppmw.

Preferentemente, el agente secante de carbonato orgánico no contiene ningún o sustancialmente ningún catalizador. Dicho catalizador puede ser, por ejemplo, el catalizador como se define más adelante, es decir un compuesto que contiene un metal que, además del metal, contiene uno o más ligandos, que pueden ser iguales o diferentes y uno o más de los ligandos se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en grupos alcoxi, arilalcoxi, ariloxi, alquilariloxi, alquilo, arilalquilo, arilo, alquilarilo, hidróxido, carboxilato, carbonato y haluro. Dentro de la presente descripción, por "sustancialmente no" en relación con la cantidad de un componente específico, como dicho catalizador, se entiende una cantidad que es como máximo 1000, preferentemente como máximo 500, más preferentemente como máximo 100, más preferentemente como máximo 50, más preferentemente como máximo 30, más preferentemente como máximo 20, y más preferentemente como máximo 10 ppmw (partes por millón en peso) del componente en cuestión, en base a la cantidad total (es decir, el peso).

Además, el portador de catalizador puede tener cualquier contenido de agua, por ejemplo, hasta 15 % en peso, típicamente 1-3 % en peso. El contenido de agua objetivo para el portador de catalizador que puede lograrse depende del contenido de agua del agente secante de carbonato orgánico, como se explicó anteriormente. Por ejemplo, al llevar a cabo el procedimiento de secado o la etapa de secado del procedimiento de preparación del catalizador de la

presente invención, puede obtenerse un portador de catalizador seco o un catalizador seco que tiene un contenido de agua como máximo de 1 % en peso (= 10 000 partes por millón en peso (ppmw)), más adecuadamente como máximo 5000 ppmw, más adecuadamente como máximo 2000 ppmw, más adecuadamente como máximo 1000 ppmw, más adecuadamente como máximo 500 ppmw, más adecuadamente como máximo 200 ppmw, más adecuadamente como máximo 100 ppmw, más adecuadamente como máximo 50 ppmw, más adecuadamente como máximo 20 ppmw, más adecuadamente como máximo 10 ppmw.

En cuanto a la composición química del agente secante de carbonato orgánico, puede usarse cualquier carbonato orgánico. Por ejemplo, el carbonato orgánico puede ser un compuesto de fórmula $\text{ROC(=O)OR}'$, en donde R y R' pueden ser iguales o diferentes y cada uno de ellos es un grupo alquilo o arilo, es decir un compuesto seleccionado del grupo que consiste en carbonatos de dialquilo, carbonatos de diarilo y carbonatos de alquilarilo. Dicho grupo alquilo puede tener de 1 a 4, adecuadamente de 1 a 3 átomos de carbono. Adecuadamente, dicho grupo alquilo es un grupo metilo o un grupo etilo, más adecuadamente un grupo etilo. Dicho grupo arilo puede tener de 6 a 12 átomos de carbono. Adecuadamente, dicho grupo arilo es un grupo fenilo. Un ejemplo adecuado de dicho carbonato de diarilo es difenil carbonato. Ejemplos adecuados de dicho carbonato de alquilarilo son carbonato de metilfenilo y carbonato etilfenilo. Preferentemente, dicho carbonato orgánico de fórmula $\text{ROC(=O)OR}'$ es un carbonato de dialquilo en donde R y R' son grupos alquilo C_{1-4} , preferentemente grupos alquilo C_{1-3} . Con mayor preferencia, dicho carbonato de dialquilo es carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo, más preferentemente carbonato de dietilo. Además, el carbonato orgánico puede ser un carbonato cíclico, como carbonato de alquileno, por ejemplo, carbonato de alquileno que tiene de 3 a 6, adecuadamente de 3 a 4 átomos de carbono. Ejemplos adecuados de carbonatos de alquileno son carbonato de etileno y carbonato de propileno.

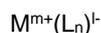
En el procedimiento de preparación del catalizador de la presente invención, se prepara un catalizador que comprende un portador en el que se soporta un metal. Después de la etapa de secado de este procedimiento, el portador seco se impregna con una solución en donde un compuesto que contiene el metal se disuelve en un solvente que es un carbonato orgánico o un alcohol.

Preferentemente, el catalizador a preparar es un catalizador adecuado para su uso en un procedimiento para preparar un carbonato aromático, que comprende hacer reaccionar un carbonato de dialquilo o un carbonato de alquilarilo con un alcohol arílico o un carbonato de alquilarilo, dando como resultado un carbonato aromático que es un carbonato de alquilarilo o un carbonato de diarilo. Existe una gran variedad de catalizadores que pueden usarse en dicho procedimiento de producción del carbonato aromático. Por ejemplo, se hace referencia al pasaje de la página 4, línea 31 a la página 6, línea 29 del documento WO2011067263 antes mencionado. En el procedimiento de preparación del catalizador de la presente invención, se prefiere especialmente que el compuesto que contiene el metal disuelto en la solución con la se impregna el portador de catalizador seco, sea un compuesto que contenga un metal que sea sensible a la presencia de agua en el portador de catalizador. Dicha sensibilidad puede manifestarse por la reacción del metal y/o cualquier ligando con el agua. Por ejemplo, los ligandos, como por ejemplo un ligando alcóxido, pueden reaccionar con el agua.

En consecuencia, en la presente invención, dicho compuesto que contiene un metal es un compuesto que, además del metal, contiene uno o más ligandos, que pueden ser iguales o diferentes y uno o más de los ligandos se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en los grupos alcoxi, arilalcoxi, ariloxi, alquilariloxi, alquilo, arilalquilo, arilo, alquilarilo, hidróxido, carboxilato, carbonato y haluro. Un grupo "alcoxi" es un grupo de fórmula R-O^- en donde R es un grupo alquilo. Un grupo "arilalcoxi" es un grupo de fórmula Ar-R-O^- en donde Ar es un grupo arilo y R es un grupo alquilo. Un grupo "ariloxi" es un grupo de fórmula Ar-O^- en donde Ar es un grupo arilo. Un grupo "alquilariloxi" es un grupo de fórmula R-Ar-O^- en donde R es un grupo alquilo y Ar es un grupo arilo. Un grupo "alquilo" es de fórmula R. Un grupo "arilalquilo" es un grupo de fórmula Ar-R en donde Ar es un grupo arilo y R es un grupo alquilo. Un grupo "arilo" es un grupo de fórmula Ar. Un grupo "alquilarilo" es un grupo de fórmula R-Ar en donde R es un grupo alquilo y Ar es un grupo arilo. Un grupo "hidróxido" es un grupo de fórmula HO^- . Un grupo carboxilato es un grupo de fórmula R'-C(=O)-O^- en donde R puede ser un grupo alquilo, arilalquilo, arilo o alquilarilo. Por ejemplo, dicho grupo carboxilato puede ser un grupo acetoxi. Un grupo carbonato es un grupo de fórmula O-C(=O)-O^- . La naturaleza de los grupos alquilo y arilo que conforman dichos grupos alcoxi, arilalcoxi, ariloxi, alquilariloxi, alquilo, arilalquilo, arilo, alquilarilo y carboxilato es no esencial. Estos grupos alquilo y arilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Además, el grupo alquilo puede ser lineal o ramificado, preferentemente lineal, un grupo alquilo C_{1-6} , preferentemente un grupo alquilo C_{1-4} , más preferentemente un grupo alquilo C_{1-2} (grupo metilo o etilo), más preferentemente un grupo alquilo C_2 (grupo etilo). El grupo arilo puede ser un grupo fenilo. Un grupo haluro puede seleccionarse del grupo que consiste en fluoruro (F⁻), cloruro (Cl⁻), bromuro (Br⁻) y yoduro (I⁻).

Preferentemente, uno o más de dichos ligandos se seleccionan del grupo que consiste en los grupos alcoxi, arilalcoxi, ariloxi, alquilariloxi, alquilo, arilalquilo, arilo, alquilarilo, hidróxido, carboxilato, carbonato y haluro, más preferentemente del grupo que consiste en los grupos alcoxi, arilalcoxi, ariloxi, alquilariloxi, alquilo, arilalquilo, arilo, alquilarilo e hidróxido, más preferentemente del grupo que consiste en los grupos alcoxi, arilalcoxi, ariloxi y alquilariloxi, más preferentemente del grupo que consiste en los grupos alcoxi y arilalcoxi, más preferentemente del grupo que consiste en el grupo alcoxi. Por lo tanto, si se selecciona un grupo alcoxi, puede ser un grupo alcoxi C_{1-6} ramificado o lineal, preferentemente lineal, preferentemente un grupo alcoxi C_{1-4} , más preferentemente un grupo alcoxi C_{1-2} (grupo metoxi o etoxi), más preferentemente un grupo alcoxi C_2 (grupo etoxi).

El compuesto que contiene el metal puede contener uno o más metales diferentes. Dicho(s) metal(es) puede(n) estar en un estado oxidado, en cuyo caso el mismo metal puede tener un estado de oxidación o dos o más estados de oxidación diferentes. Por ejemplo, en el caso donde el compuesto que contiene el metal contiene un metal que tiene un estado de oxidación y uno o más ligandos cargados negativamente, dicho compuesto puede ser de la siguiente fórmula:



en donde:

M es el metal;

m es un número entero que puede ser 1, 2, 3 o 4, adecuadamente 2, 3 o 4, más adecuadamente 3 o 4, más adecuadamente 4;

L es el ligando;

1 es un número entero que puede ser 1, 2, 3 o 4, adecuadamente 1, 2 o 3, más adecuadamente 1 o 2, más adecuadamente 1; y

m es el producto de n y 1 ($m=n*1$) de modo que el compuesto es eléctricamente neutro.

El metal puede ser cualquier metal que en estado oxidado pueda formar un compuesto que, además del metal, contenga uno o más ligandos, que pueden ser iguales o diferentes y uno o más de los ligandos se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en los grupos alcoxi, arilalcoxi, ariloxi, alquilariloxi, alquilo, arilalquilo, arilo, alquilarilo, hidróxido, carboxilato, carbonato y haluro, en donde los ligandos son como se definieron anteriormente. Por ejemplo, el metal puede ser un metal seleccionado del grupo que consiste en los grupos 2, 3, 4, 5, 6, 12, 13, 14, 15 y 16 de la tabla periódica de los elementos químicos, adecuadamente los grupos 4 y 14 de la misma. Ejemplos de metales activos adecuados de estos grupos incluyen magnesio (Mg), calcio (Ca), lantano (La), actinio (Ac), titanio (Ti), circonio (Zr), hafnio (Hf), vanadio (V), niobio (Nb), tantalio (Ta), cromo (Cr), molibdeno (Mo), tungsteno (W), zinc (Zn), estaño (Sn), plomo (Pb) y antimonio (Sb). Preferentemente, dicho metal se selecciona del grupo que consiste en titanio (Ti), plomo (Pb) y estaño (Sn). Con mayor preferencia, el metal es titanio. Dicho titanio puede usarse en estado de oxidación +3 o +4, adecuadamente +4. Un ejemplo de dicho compuesto que contiene titanio es tetraalcóxido de titanio ($Ti(OR)_4$), en donde el alcóxido es como se definió anteriormente, tal como tetraetóxido de titanio ($Ti(OEt)_4$). Otros ejemplos adecuados de compuestos que contienen titanio son tetrametóxido de titanio, tetrapropóxido de titanio, tetrabutóxido de titanio y tetrafenóxido de titanio. Los ejemplos adecuados de compuestos que contienen estaño incluyen alcóxidos de estaño, alcóxidos de alquil estaño, óxidos de alquil estaño e hidróxidos de alquil estaño.

En el presente procedimiento de preparación del catalizador, el compuesto que contiene el metal usado en la etapa de impregnación se disuelve en un solvente que es un carbonato orgánico o un alcohol. Preferentemente, dicho solvente es un carbonato orgánico. En caso de que el solvente usado en la etapa de impregnación sea un alcohol, puede usarse cualquier alcohol. Preferentemente, dicho alcohol es un alcohol alquílico o un alcohol arílico, más preferentemente un alcohol alquílico. Un "alcohol alquílico" es un compuesto de fórmula R-OH en donde R es un grupo alquilo. Un "alcohol arílico" es un compuesto de fórmula Ar-OH en donde R es un grupo arilo. La naturaleza de los grupos alquilo y arilo que conforman dicho alcohol alquílico y alcohol arílico es no esencial. Estos grupos alquilo y arilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Además, el grupo alquilo puede ser lineal o ramificado, preferentemente lineal, un grupo alquilo C₁-C₆, preferentemente un grupo alquilo C₁-C₄, más preferentemente un grupo alquilo C₁-C₂ (grupo metilo o etilo), más preferentemente un grupo alquilo C₂ (grupo etilo). El grupo arilo puede ser un grupo fenilo.

En caso de que el solvente usado en la etapa de impregnación sea un carbonato orgánico, puede usarse cualquier carbonato orgánico. La descripción anterior del carbonato orgánico usado como agente secante en la etapa de secado del presente procedimiento de preparación del catalizador también se aplica al carbonato orgánico usado como solvente en la etapa de impregnación del mismo procedimiento. Preferentemente, el carbonato orgánico usado en la etapa de secado y el carbonato orgánico usado en la etapa de impregnación son los mismos.

De forma adecuada, el solvente de carbonato orgánico o de alcohol usado en la etapa de impregnación no contiene agua o tiene un contenido de agua como máximo de 1 % en peso (= 10 000 partes por millón en peso (ppmw)), más adecuadamente como máximo 5000 ppmw, más adecuadamente como máximo 2000 ppmw, más adecuadamente como máximo 1000 ppmw, más adecuadamente como máximo 500 ppmw, más adecuadamente como máximo 200 ppmw, más adecuadamente como máximo 100 ppmw, más adecuadamente como máximo 50 ppmw, más adecuadamente como máximo 20 ppmw, más adecuadamente como máximo 10 ppmw.

La concentración del compuesto que contiene el metal en la solución usada en la etapa de impregnación no es esencial y puede variar dentro de intervalos amplios. Por ejemplo, dicha concentración puede ser de 500 partes por millón en peso (ppmw) a 5 % en peso, adecuadamente de 1000 ppmw a 3 % en peso, en base al metal.

La temperatura y la presión en el procedimiento de secado y en la etapa de secado antes mencionados y en la etapa de impregnación no son esenciales y pueden variar dentro de intervalos amplios. Por ejemplo, la temperatura en el procedimiento de secado y en la etapa de secado puede ser de 20 a 300 °C, adecuadamente de 100 a 250 °C, más

adecuadamente de 120 a 200 °C. La presión en el procedimiento de secado y en la etapa de secado puede ser una presión de vacío de 10 bara, adecuadamente de 1 a 8 bara, más adecuadamente de 1 a 4 bara. Además, por ejemplo, la temperatura en la etapa de impregnación puede ser de 20 a 300 °C, adecuadamente de 100 a 250 °C, más adecuadamente de 120 a 200 °C. La presión en la etapa de impregnación puede ser una presión de vacío de 10 bara, adecuadamente de 1 a 8 bara, más adecuadamente de 1 a 4 bara. Es especialmente ventajoso que, de acuerdo con la invención, el secado pueda llevarse a cabo simplemente a temperatura y presión ambiente. Una ventaja adicional en la presente invención es que el secado y la impregnación pueden llevarse a cabo a la misma temperatura y presión, que es por lo tanto preferible.

Si bien cualquier procedimiento que incorpore la presente invención se describe en términos de "que comprende", "que contiene" o "que incluye" varias etapas, también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en" las diversas etapas descritas.

Por ejemplo, entre las etapas de secado e impregnación antes mencionadas del procedimiento de preparación del catalizador de la presente invención, no es necesario que haya ninguna etapa intermedia. Sin embargo, si la etapa de secado se lleva a cabo, por ejemplo, de forma discontinua, en lugar de continua, una posible etapa intermedia puede ser la separación del carbonato orgánico seco que tiene un mayor contenido de agua del portador de catalizador seco. Es decir, en la presente invención, cada una de las etapas de secado e impregnación puede llevarse a cabo de manera continua o discontinua.

Una realización del procedimiento de acuerdo con la presente invención se ilustra en la Figura 1. En el procedimiento que se muestra en la Figura 1, el carbonato orgánico fresco se alimenta en la columna de destilación 1 a través de la línea 1. Cualquier agua en el carbonato orgánico se elimina como destilado de cabeza a través de la línea 2. El carbonato orgánico seco que proviene del fondo de la columna de destilación 1 se alimenta en el fondo de la columna de destilación reactiva 2 a través de la línea 3 y fluye hacia arriba a través de un lecho catalítico que comprende un portador de catalizador húmedo. La alimentación de carbonato orgánico fresco se detiene cuando hay suficientes niveles de líquido en ambas columnas 1 y 2. También se prevé una realización en la que el carbonato orgánico seco fluye hacia abajo (no se muestra en la Figura 1), en lugar de hacia arriba, a través de la columna de destilación reactiva 2. El agua se elimina del lecho del catalizador mediante el carbonato orgánico seco. El carbonato orgánico húmedo que proviene de la parte superior de la columna de destilación reactiva 2 se recicla nuevamente a la columna de destilación 1 a través de la línea 4 para la eliminación del agua. Una vez que el lecho del catalizador está seco, se detiene la alimentación de carbonato orgánico seco a través de la línea 3 y una solución en donde un compuesto que contiene el metal se disuelve en un carbonato orgánico y se alimenta en la parte superior de la columna de destilación reactiva 2 a través de la línea 5 y fluye hacia abajo a través del lecho del catalizador para impregnar el portador de catalizador. Dicha solución sale de la columna 2 a través de la línea 6 (operación de un solo paso). Alternativamente, dicha solución en la línea 6 puede enviarse parcial o completamente, a través de la línea 7, a la línea 5 y mezclarse con la alimentación fresca (operación de reciclado).

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un carbonato aromático, usando el catalizador preparado de acuerdo con el procedimiento de preparación del catalizador de la presente invención o el catalizador seco de acuerdo con el procedimiento de secado de la presente invención. Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un carbonato aromático, que comprende hacer reaccionar un carbonato de dialquilo o un carbonato de alquilarilo con un alcohol arílico o un carbonato de alquilarilo, en presencia de un catalizador preparado de acuerdo con el procedimiento de preparación del catalizador antes descrito o un catalizador seco de acuerdo con el procedimiento de secado antes descrito, lo que resulta en un carbonato aromático que es un carbonato de alquilarilo o un carbonato de diarilo. Además, en consecuencia, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un carbonato aromático, que comprende preparar un catalizador de acuerdo con el procedimiento de preparación del catalizador antes descrito o secar un catalizador de acuerdo con el procedimiento de secado antes descrito, y hacer reaccionar un carbonato de dialquilo o un carbonato de alquilarilo con un alcohol arílico o un carbonato de alquilarilo, en presencia del catalizador así preparado o secado, lo que resulta en un carbonato aromático que es un carbonato de alquilarilo o un carbonato de diarilo. Las realizaciones y las preferencias descritas anteriormente con referencia a la preparación del catalizador y al procedimiento de secado de la presente invención también se aplican a dicha preparación del catalizador o etapa de secado del procedimiento de preparación del carbonato aromático de la presente invención.

En el procedimiento de preparación del carbonato aromático de la presente invención, el grupo alquilo en el carbonato de dialquilo y el carbonato de alquilarilo puede tener de 1 a 4, adecuadamente de 1 a 3 átomos de carbono. Adecuadamente, dicho grupo alquilo es un grupo metilo o un grupo etilo, más adecuadamente un grupo etilo. Además, en el procedimiento de preparación del carbonato aromático de la presente invención, el grupo arilo en el alcohol de arilo, el carbonato de alquilarilo y el carbonato de diarilo pueden tener de 6 a 12 átomos de carbono. Preferentemente, dicho grupo arilo es un grupo fenilo. Por lo tanto, preferentemente, dicho alcohol de arilo es fenol y dicho carbonato de diarilo es el carbonato de difenilo. Ejemplos adecuados de dicho carbonato de alquilarilo son carbonato de metilfenilo y carbonato etilfenilo. Preferentemente, dicho carbonato de dialquilo es de fórmula $ROC(=O)OR'$, en donde R y R' pueden ser iguales o diferentes y son grupos alquilo C_{1-4} , preferentemente grupos alquilo C_{1-3} . Con mayor preferencia, dicho carbonato de dialquilo es carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo, más preferentemente carbonato de dietilo. Además, preferentemente, en el procedimiento de preparación del carbonato aromático de la

presente invención, se hace reaccionar un carbonato de dialquilo con un alcohol de arilo lo que resulta en el carbonato de alquilarilo correspondiente.

5 En el procedimiento de preparación del carbonato aromático de la presente invención, el catalizador es un catalizador preparado de acuerdo con el procedimiento de preparación del catalizador antes descrito en donde el solvente usado en la etapa de impregnación del procedimiento de preparación del catalizador es un carbonato orgánico. Además, se prefiere que el carbonato orgánico usado en la etapa de secado del procedimiento de preparación del catalizador y el carbonato orgánico usado en la etapa de impregnación del procedimiento de preparación del catalizador sean los mismos, y que dicho carbonato orgánico sea un carbonato de dialquilo, un carbonato de alquilarilo o un carbonato de diarilo, más preferentemente un carbonato de dialquilo.

10 Ventajosamente, en el procedimiento de preparación del carbonato aromático de la presente invención, se puede aplicar la misma configuración de procedimiento que la configuración de procedimiento aplicada en la preparación del catalizador anterior o el procedimiento de secado de la presente invención. Por ejemplo, en un caso donde el carbonato de dialquilo se hace reaccionar con un alcohol arílico lo que da como resultado el carbonato de alquilarilo correspondiente, y el carbonato de dialquilo usado en el procedimiento de preparación del carbonato aromático y el carbonato orgánico usado en el procedimiento de secado o en las etapas de secado y de impregnación del procedimiento de preparación del catalizador son los mismos, la misma configuración del procedimiento que se muestra en la Figura 1 puede aplicarse al procedimiento de preparación del carbonato aromático de la presente invención, con la condición de que en ese caso una corriente de fondo que comprende carbonato de alquilarilo, opcionalmente carbonato de diarilo, y fenol sale de la columna de destilación reactiva 1 a través de la línea 6, la corriente superior de dicha columna en la línea 4 comprende carbonato de dialquilo y alcohol alquílico en lugar de carbonato de dialquilo y agua, y por consiguiente la corriente superior que sale de la columna de destilación 1 a través de la línea 2 comprende alcohol alquílico en lugar de agua. Además, a través de la línea 1, se alimenta carbonato de dialquilo fresco. Opcionalmente, a través de la línea 5, puede alimentarse una solución de catalizador homogénea. La línea de reciclado 7 no se usaría en el procedimiento de preparación del carbonato aromático.

15 Para completar la conversión de un carbonato de dialquilo y un alcohol arílico en un carbonato de diarilo a través de la formación intermedia de un carbonato de alquilarilo, puede aplicarse una serie de dos o tres, preferentemente tres, columnas de destilación reactivas en total. Las diversas realizaciones descritas en el documento WO2011067263 mencionado anteriormente, que describen un procedimiento en donde se usan tres columnas de destilación reactiva, pueden aplicarse al presente procedimiento de preparación del carbonato aromático. La descripción del documento WO2011067263 se incorpora en la presente como referencia.

20 Las presiones en dichas tres columnas de destilación reactiva pueden variar dentro de amplios límites. La presión en la parte superior de la primera columna de destilación reactiva puede ser de 2 a 7 bar, preferentemente de 2,5 a 5 bar. La presión en la parte superior de la segunda columna de destilación reactiva puede ser de 0,1 a 3 bar, preferentemente de 0,3 a 1,5 bar. La presión en la parte superior de la tercera columna de destilación reactiva puede ser de 10 a 600 mbar, preferentemente de 20 a 500 mbar. Preferentemente, la presión en la parte superior de la primera columna de destilación reactiva es mayor que la de la segunda columna de destilación reactiva, que a su vez es mayor que la de la tercera columna de destilación reactiva.

25 Las temperaturas en dichas tres columnas de destilación reactiva también pueden variar dentro de amplios límites. La temperatura en el fondo de la primera, la segunda y la tercera columna de destilación reactiva puede ser de 50 a 350 °C, preferentemente de 120 a 280 °C, más preferentemente de 150 a 250 °C, más preferentemente de 160 a 240 °C.

30 El catalizador en una o más de dichas tres columnas de destilación reactiva puede ser un catalizador preparado de acuerdo con el procedimiento de preparación del catalizador de la presente invención. Estos catalizadores son catalizadores heterogéneos. Además, se puede usar un catalizador homogéneo, con la condición de que al menos 1 de estas columnas de destilación reactiva, preferentemente la primera, contenga también dicho catalizador heterogéneo. Dicho catalizador homogéneo puede añadirse alimentando una solución en donde un compuesto que contiene un metal se disuelve en un solvente que es un carbonato orgánico o un alcohol, como se describió anteriormente con referencia al procedimiento de preparación del catalizador de la presente invención.

35 Aún más, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un policarbonato a partir de un carbonato de diarilo preparado de acuerdo con el procedimiento de preparación de un carbonato aromático de la presente invención. Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar un policarbonato, que comprende hacer reaccionar un compuesto dihidroxi aromático con un carbonato de diarilo preparado de acuerdo con el procedimiento de preparación del carbonato aromático descrito anteriormente. Además, en consecuencia, la presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar un policarbonato, que comprende preparar un carbonato de diarilo de acuerdo con el procedimiento de preparación del carbonato aromático descrito anteriormente, y hacer reaccionar un compuesto dihidroxi aromático con el carbonato de diarilo así obtenido. Las realizaciones y preferencias descritas anteriormente con referencia al procedimiento de preparación del carbonato aromático de la presente invención se aplican también a dicha etapa de preparación del carbonato de diarilo del procedimiento de fabricación del policarbonato de la presente invención.

Además, preferentemente, dicho compuesto dihidroxi aromático es el bisfenol A, que es el 4,4'-(propan-2-iliden)difenol. La producción del policarbonato mediante la polimerización del carbonato de diarilo con un compuesto dihidroxi aromático, tal como el bisfenol A, es bien conocida. Ver, por ejemplo, los documentos US5747609, WO2005026235 y WO2009010486, cuyas descripciones se incorporan en la presente como referencia.

5

La presente invención se ilustra además mediante los siguientes Ejemplos.

Ejemplos

10 En el Ejemplo que ejemplifica la presente invención, una columna de destilación reactiva que tiene un diámetro de 1 pulgada se llenó con la sílice húmeda, que contiene aproximadamente 2 % en peso de agua (humedad), como portador de catalizador. La sílice usada fue una sílice que tiene un área de superficie BET de 400 m²/g, un volumen de poro de 0,6 cm³/g y un diámetro medio de poro de 60 Å. Dicha columna se sometió a reflujo con carbonato de dietilo seco (DEC) alimentado por el fondo de la columna (0,23 kg/h de alimentación de DEC), dicho DEC seco tiene un contenido de agua de menos de 10 ppmw, para eliminar el agua del lecho de sílice a una presión de 2,8 barg y una temperatura de 188 °C. El DEC húmedo se eliminó de dicha columna como destilado de cabeza (0,23 kg/h de flujo de cabeza; 0,45 kg/h de reflujo). Este procedimiento se llevó a cabo hasta que el destilado de cabeza contenía menos de 10 ppmw de agua. El contenido de humedad en el destilado de cabeza de DEC se midió con el uso del método de Karl Fischer, que es un método fácil para medir el contenido de humedad. Después de lograr esto, se detuvo dicha alimentación del DEC seco y se alimentó una solución de tetraetóxido de titanio disuelto en el DEC seco (1540 ppmw de Ti; menos de 10 ppmw de agua) en la parte superior del lecho de sílice a un caudal descendente de 0,14 kg/h durante 6 horas, y a la misma temperatura y presión aplicadas en la etapa de secado (es decir, 188 °C y 2,8 barg, respectivamente). Luego se alimentó el fenol a la columna para iniciar la reacción de transesterificación entre el fenol y el DEC, con una alimentación reducida del catalizador de titanio de 0,12 kg/h.

25

En el Ejemplo no de acuerdo con la presente invención (Ejemplo Comparativo), se usaron la misma columna y la sílice como se describió anteriormente. Sin embargo, en este caso, el lecho de sílice húmedo se secó con una corriente de gas nitrógeno que fluye hacia arriba durante 14 horas a una temperatura de 152 °C, una presión de 1 bara y un flujo de 16 Nm³/h. El flujo de nitrógeno se detuvo luego para permitir que la columna se enfriara hasta aproximadamente 50 °C. Luego, una solución de tetraetóxido de titanio disuelto en tolueno seco (1,29 % en peso de Ti; menos de 10 ppmw de agua) se alimentó por el fondo del lecho de sílice a un caudal ascendente de 3,6 kg/h a una temperatura de 50 °C y una presión de 2,4 barg durante 45 minutos, luego a un caudal de 7,3 kg/h a una temperatura de 135 °C y una presión de 2,4 barg durante 6 horas. La solución que sale de la parte superior del lecho de sílice se recicló al fondo del lecho (aproximadamente 4 ciclos de circulación). Posteriormente, se detuvo el calentamiento de la columna mientras continuaba la circulación de la solución del catalizador de titanio. Una vez que la columna se enfrió a aproximadamente 35 °C, la alimentación de la solución del catalizador de titanio se detuvo y el líquido se drenó de la columna. El exceso de titanio se expulsó del lecho de sílice con el tolueno a un caudal ascendente de 1,4 kg/h durante 2 horas. Después de drenar el tolueno de la columna, la columna se purgó además con el DEC a un caudal ascendente de 1,4 kg/h durante 1 hora. El lecho de catalizador de sílice estaba entonces listo para la operación normal para la reacción de transesterificación entre el DEC y el fenol, como la operación que se describió anteriormente para el Ejemplo que ejemplifica la presente invención.

40

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para preparar un catalizador que comprende un portador sobre el que se soporta un metal, dicho procedimiento comprende secar el portador mediante la puesta en contacto del portador con un agente secante que comprende un carbonato orgánico lo que resulta en un portador seco; e impregnar el portador seco con una solución en donde un compuesto que contiene el metal se disuelve en un solvente que es un carbonato orgánico o un alcohol.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el carbonato orgánico usado como agente secante es un compuesto de fórmula $\text{ROC}(=\text{O})\text{OR}'$, en donde R y R' pueden ser iguales o diferentes y son cada uno un grupo alquilo o arilo, preferentemente un carbonato de dialquilo en donde R y R' son grupos alquilo C_{1-4} , más preferentemente carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el solvente usado en la etapa de impregnación es un carbonato orgánico.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el carbonato orgánico es un compuesto de fórmula $\text{ROC}(=\text{O})\text{OR}'$, en donde R y R' pueden ser iguales o diferentes y son cada uno un grupo alquilo o arilo, preferentemente un carbonato de dialquilo en donde R y R' son grupos alquilo C_{1-4} , más preferentemente carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3-4, en donde el carbonato orgánico usado en la etapa de secado y el carbonato orgánico usado en la etapa de impregnación son los mismos.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el compuesto que contiene el metal usado en la etapa de impregnación es un compuesto que, además del metal, contiene uno o más ligandos, que pueden ser iguales o diferentes y uno o más de los ligandos se seleccionan del grupo que consiste en los grupos alcoxi, arilalcoxi, ariloxi, alquilariloxi, alquilo, arilalquilo, arilo, alquilarilo, hidróxido, carboxilato, carbonato y haluro, más preferentemente del grupo que consiste en los grupos alcoxi y arilalcoxi, más preferentemente del grupo que consiste en los grupos alcoxi.
- 35 7. Procedimiento para preparar un carbonato aromático, que comprende preparar un catalizador de acuerdo con el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, y hacer reaccionar un carbonato de dialquilo o un carbonato de alquilarilo con un alcohol arílico o un carbonato de alquilarilo, en presencia del catalizador así preparado, lo que resulta en un carbonato aromático que es un carbonato de alquilarilo o un carbonato de diarilo.
- 40 8. Procedimiento para fabricar un policarbonato, que comprende preparar un carbonato de diarilo de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 7, y hacer reaccionar un compuesto dihidroxi aromático con el carbonato de diarilo así obtenido.

Figura 1

