



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 278**

51 Int. Cl.:
C07D 317/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08736323 .0**

96 Fecha de presentación : **17.04.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2137176**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.12.2009**

54 Título: **Procedimiento para preparar un carbonato de 1,2-alquileo.**

30 Prioridad: **23.04.2007 EP 07106712**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.04.2011

73 Titular/es: **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V.
Carel van Bylandtlaan 30
2596 HR The Hague, NL**

72 Inventor/es: **Nisbet, Timothy Michael y
Vaporciyan, Garo Garbis**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 356 278 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).

DESCRIPCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un carbonato de 1,2-alquileo.

5 Se conocen procedimientos para la producción de carbonatos de 1,2-alquileo. El documento WO-A 2005/003113 describe un procedimiento en el que se pone en contacto dióxido de carbono con un óxido de alquileo en presencia de un catalizador de carbonación apropiado. El catalizador descrito es un compuesto de tetraalquilfosfonio. Esta memoria descriptiva describe que el catalizador usado ha sido reciclado. La memoria descriptiva describe además que el comportamiento de catalizador es muy estable si el catalizador se recicla a la preparación de carbonato de alquileo en un alcohol, en particular, en monopropilenglicol (1,2-propanodiol). El documento US-A 4.434.105 también describe un procedimiento para la preparación de carbonatos de 1,2-alquileo. Se describen diversos catalizadores. El documento también describe que el catalizador, después de la compleción de la reacción, se puede reutilizar.

10 En un procedimiento continuo, el producto de reacción que contiene carbonato de 1,2-alquileo y catalizador ha de ser sometido a un tratamiento de aislamiento y purificación. Tal tratamiento de aislamiento y purificación incluye generalmente una o más etapas de destilación para separar el carbonato de 1,2-alquileo del catalizador y otros componentes. El documento WO 00/20407 describe tal tratamiento de aislamiento y purificación. De acuerdo con una primera realización del documento WO 00/20407, el efluente crudo del reactor de carbonación se trata como sigue:

(a) someter el efluente crudo del reactor, en el evaporador 20, que puede ser un evaporador de película batida o torre de película descendente, a evaporación a baja temperatura para formar un primer producto de cabezas del evaporador, que contiene carbonato de alquileo, y una corriente de colas del evaporador, que contiene el catalizador, y reciclar la corriente de colas del evaporador al reactor;

(b) separar los componentes ligeros presentes en el primer producto de cabezas del evaporador para formar un segundo producto de cabezas del evaporador y reciclar los componentes ligeros al reactor;

(c) destilar, en la columna de destilación 30, el segundo producto de cabezas del evaporador para formar una corriente de cabezas de la primera destilación y una corriente de colas de la primera destilación, que contiene carbonato de alquileo, y reciclar la corriente de cabezas de la primera destilación al reactor;

(d) destilar, en la columna de destilación 40, la corriente de colas de la primera destilación para formar una corriente de cabezas de la segunda destilación, que contiene carbonato de alquileo, y una corriente de colas de la segunda destilación, y reciclar la corriente de colas de la segunda destilación al reactor;

(e) destilar la corriente de cabezas de la segunda destilación para formar una corriente de cabezas de la tercera destilación y una corriente de colas de la tercera destilación que contiene carbonato de alquileo, y reciclar la corriente de cabezas de la tercera destilación al reactor; y

(f) destilar la corriente de colas de la tercera destilación para formar una corriente de cabezas de la cuarta destilación, que contiene carbonato de alquileo purificado, y una corriente de colas de la cuarta destilación, y reciclar la corriente de colas de la cuarta destilación al reactor.

35 El tratamiento de aislamiento y purificación de acuerdo con la primera realización del documento WO 00/20407 comprende por lo tanto una secuencia de destilación que consiste en al menos cuatro etapas de destilación. Antes de la primera etapa de destilación, el catalizador de carbonación y el carbonato de alquileo se separan como una corriente de colas y una corriente de cabezas, respectivamente. Después, el carbonato de alquileo se separa en la primera etapa de destilación como una corriente de colas, en la segunda etapa de destilación como una corriente de cabezas, en la tercera etapa de destilación como una corriente de colas y, finalmente, en la cuarta etapa de destilación como una corriente de cabezas. Por lo tanto, el documento WO 00/20407 enseña a recuperar carbonato de alquileo purificado como una corriente de cabezas de destilación, es decir, como un producto de la parte superior o destilado, más bien que como una corriente de colas de destilación.

45 Un objeto de la presente invención es crear un procedimiento para preparar un carbonato de 1,2-alquileo a partir de dióxido de carbono y un óxido de 1,2-alquileo, usando un catalizador de carbonación, en el que el efluente del reactor se trata de tal manera que el producto final de carbonato de 1,2-alquileo no, o sustancialmente no, contiene contaminantes y que sólo se requiere un número limitado de etapas de separación para llegar a tal carbonato de 1,2-alquileo purificado.

50 Se ha encontrado que el objeto anterior se puede alcanzar mediante un procedimiento para preparar un carbonato de 1,2-alquileo que comprende

(i) poner en contacto dióxido de carbono, un óxido de 1,2-alquileo y un catalizador de carbonación en un reactor para producir un efluente crudo de reactor que contiene dióxido de carbono, componentes ligeros, carbonato de 1,2-alquileo y catalizador;

(ii) separar dióxido de carbono y componentes ligeros del efluente crudo de reactor para formar una corriente de colas que contiene carbonato de 1,2-alquileo y catalizador;

5 (iii) destilar la corriente de colas formada en la etapa (ii) para formar una corriente de cabezas de la primera destilación, que contiene carbonato de 1,2-alquileo, y una corriente de colas de la primera destilación, que contiene catalizador, y reciclar al menos parte de la corriente de colas de la primera destilación al reactor; y

(iv) destilar la corriente de cabezas de la primera destilación para formar una corriente de cabezas de la segunda destilación y una corriente de colas de la segunda destilación, que contiene carbonato de 1,2-alquileo, y reciclar al menos parte de la corriente de cabezas de la segunda destilación al reactor.

10 De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, que se puede llevar a cabo continuamente, sólo dos destilaciones tienen que ser llevadas a cabo después de haber separado el dióxido de carbono y los componentes ligeros del efluente crudo del reactor. Como se demuestra en los ejemplos más adelante, destilando el carbonato de 1,2-alquileo como una corriente de cabezas en la primera destilación y separando producto final de carbonato de 1,2-alquileo como una corriente de colas en la segunda destilación, más bien que destilando producto final de carbonato de 1,2-alquileo como una corriente de cabezas en la segunda destilación, ningún o sustancialmente
15 ningún contaminante está contenido en dicho producto final. Como se discute anteriormente, en la secuencia de destilación de la primera realización del documento WO 00/20407, se separa carbonato de 1,2-alquileo como una corriente de colas en una primera destilación a partir de la cual se destila carbonato de 1,2-alquileo como una corriente de cabezas en una segunda destilación. Además, de acuerdo con dicha realización conocida, se necesita llevar a cabo dos destilaciones adicionales con el fin de llegar a carbonato de 1,2-alquileo sustancialmente puro.

20 Más especialmente, se ha encontrado que, con el presente procedimiento, cualquier compuesto de haluro (por ejemplo, bromohidrina) que se pueda formar durante la reacción como subproducto se separa del producto final de carbonato de 1,2-alquileo y no puede dificultar cualquier etapa de procedimiento posterior. Además, se ha encontrado que reciclando los subproductos de haluro al reactor de carbonación junto con el catalizador, se mejora el comportamiento catalítico del sistema.

25 Además de no o sustancialmente no haber contaminantes en el producto final, una ventaja adicional es que en el presente procedimiento se separan primero el dióxido de carbono y los componentes ligeros, en la etapa (ii), del efluente crudo del reactor formado en la etapa (i). Esto tiene como resultado una carga de vapor relativamente baja para la siguiente etapa de separación (iii) del presente procedimiento en la que se destila la corriente de colas formada en la etapa (ii). Como consecuencia, el tamaño de la columna de destilación en la que se lleva a cabo dicha
30 etapa (iii) se puede reducir considerablemente. La carga de vapor para la unidad de separación de la primera realización del documento WO 00/20407, no obstante, es relativamente alta debido a que el carbonato de alquileo es separado por cabezas junto con el dióxido de carbono y los componentes ligeros en una primera etapa de separación.

La Fig. 1 muestra esquemáticamente el procedimiento de la presente invención. Cada una de las etapas (i) a (iv) del presente procedimiento se describe a continuación con más detalle.

35 En la etapa (i) del presente procedimiento, dióxido de carbono, un óxido de 1,2-alquileo y un catalizador de carbonación se ponen en contacto en un reactor. Como se muestra en la Fig. 1, dichos tres componentes se introducen en el reactor 10 por medio de la tubería 11. Por otra parte, se pueden alimentar por medio de diferentes tuberías. Por ejemplo, el óxido de 1,2-alquileo se puede alimentar por medio de una tubería separada a la parte superior del reactor 10; el dióxido de carbono, por medio de una tubería separada, a la parte media de dicho
40 reactor; y el catalizador, por medio de una tubería separada, a la parte inferior de dicho reactor.

El catalizador de carbonación para uso en la presente invención será generalmente un catalizador homogéneo, aunque también se puede usar un catalizador heterogéneo. Un catalizador específico que es conocido por ser apropiado es un catalizador homogéneo que contiene fósforo. El fósforo no estará normalmente presente en su forma elemental en el catalizador. El catalizador de carbonación puede ser un compuesto de fosfonio. Tales catalizadores son conocidos, por ejemplo, de los documentos US-A-5.153.333, US-A-2.994.705, US-A-4.434.105, WO-A
45 99/57108, EP-A 776.890 y WO-A 2005/003113. Preferiblemente, el catalizador es un haluro de fosfonio de fórmula R_4PHal , en el que Hal significa haluro y cada R puede ser el mismo o diferente y se puede seleccionar de un grupo alquilo, alquenoilo, alifático cíclico o uno aromático. Preferiblemente, el catalizador de carbonación comprende un bromuro de tetraalquilfosfonio. El grupo R contiene apropiadamente desde 1 hasta 12 átomos de carbono. Se obtienen
50 buenos resultados siendo R un grupo alquilo de C_{1-8} . Los más preferidos son los grupos R seleccionados de grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y t-butilo. Preferiblemente, el ion haluro es bromuro o yoduro. El catalizador de fosfonio más preferido es bromuro de tetra(n-butil)fosfonio.

El catalizador se puede reciclar al reactor como un sólido, especialmente donde el catalizador sea un catalizador de fosfonio. También es posible convertir el catalizador en una masa fundida y reciclar el catalizador fundido
55 al reactor. No obstante, puesto que la presencia de un disolvente muestra un efecto estabilizador sobre el catalizador, se prefiere reciclar el catalizador al reactor en presencia de un disolvente. El disolvente puede ser un compuesto que contenga carbonilo, especialmente aldehídos, como se describe en el documento WO 2005/051939. Más preferiblemente, el disolvente es un alcohol. Se pueden seleccionar muchos alcoholes para aumentar la estabilidad del

catalizador, especialmente un catalizador de fosfonio. El alcohol puede ser monovalente, bivalente o multivalente. El alcohol puede comprender una cadena alifática de C₁₋₁₂ sustituida con uno o más grupos hidroxilo. También se pueden usar alcoholes aromáticos o alquilaromáticos, que tengan apropiadamente 6 hasta 12 átomos de carbono. También se pueden usar polialquilenglicoles o sus éteres de monoalquilo. También se pueden usar mezclas.

5 Preferiblemente, los alcoholes usados se seleccionan del grupo que consiste en monoalcanoles de C₁₋₆, alcanodiolos de C₂₋₆, alcanopolioles de C₃₋₆, incluyendo glicerina, fenol, fenoles sustituidos con alquilo de C₁₋₆, alcoholes cicloalifáticos de C₆₋₁₂ y sus mezclas. Muy apropiados son los alcanopolioles de C₂₋₆, en particular 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, sorbitol y sus mezclas. El uso de etanodiol o propanodiol tiene una ventaja adicional cuando el carbonato de alquileo se convierte en alquilenglicol (alcanodiol) y el alquilenglicol se usa como disolvente para el catalizador. El sorbitol está dando excelente estabilidad al catalizador de fosfonio. Puede ser ventajoso usar una combinación de 1,2-etanodiol o 1,2-propanodiol y sorbitol.

10 Preferiblemente, se usa un 1,2-alquilendiol como disolvente para el catalizador de carbonación. En tal caso, las corrientes de cabezas de la primera y la segunda destilación contienen 1,2-alquilendiol.

15 Donde se use un 1,2-alquilendiol como disolvente para el catalizador de carbonación, el 1,2-alquilendiol es preferiblemente monoetilenglicol y/o monopropilenglicol. Donde se use tal disolvente, el óxido de 1,2-alquileo puede ser óxido de etileno y el 1,2-alquilendiol puede ser monoetilenglicol, o el óxido de 1,2-alquileo puede ser óxido de propileno y el 1,2-alquilendiol puede ser monopropilenglicol.

20 Preferiblemente, se usa un carbonato de 1,2-alquileo como disolvente para el catalizador de carbonación. Más preferiblemente, la destilación en la etapa (iii) se lleva a cabo de tal forma que parte del carbonato de 1,2-alquileo esté contenida en la corriente de colas de la primera destilación, el cual carbonato de 1,2-alquileo se puede usar entonces como un disolvente para el catalizador que también está contenido en dicha corriente. El carbonato de 1,2-alquileo asegura que el catalizador usado esté en forma líquida, lo cual facilita el transporte, por ejemplo, el reciclado.

25 Además, se ha encontrado que la combinación de alcohol y un carbonato de 1,2-alquileo tiene un efecto estabilizador sobre el catalizador de carbonación. La corriente de cabezas de la segunda destilación contiene apropiadamente un alcohol, por ejemplo, un 1,2-alquilendiol, en un caso donde tal alcohol se use como disolvente para el catalizador de carbonación. Por lo tanto, si se usa tal alcohol, la corriente de colas de la primera destilación y la corriente de cabezas de la segunda destilación se pueden combinar apropiadamente de forma que se recicle al reactor una mezcla de catalizador, alcohol y carbonato de alquileo.

30 Con el fin de reponer todo el catalizador descompuesto puede ser eficaz añadir catalizador de reposición. El catalizador de reposición se puede añadir en cualquier lugar en el presente procedimiento donde el catalizador esté presente. De forma apropiada, cualquier catalizador de reposición se añade al procedimiento por medio de adición directa al reactor o por medio de adición a la corriente de catalizador que va a ser reciclado.

35 La cantidad de catalizador en el reactor se puede expresar convenientemente en moles de catalizador por mol de óxido de 1,2-alquileo. Debido a una menor cantidad de subproductos, el procedimiento sujeto se lleva a cabo de forma apropiada en presencia de al menos 0,0001 moles del catalizador por mol de óxido de 1,2-alquileo. Preferiblemente, la cantidad de catalizador presente es tal que varíe desde 0,0001 hasta 0,1 moles de catalizador, más preferiblemente desde 0,001 hasta 0,05, y lo más preferiblemente desde 0,003 hasta 0,03 moles de catalizador por mol de óxido de 1,2-alquileo.

40 El óxido de 1,2-alquileo que se convierte en el presente procedimiento es apropiadamente un óxido de alquileo de C₂₋₄, preferiblemente óxido de etileno y/u óxido de propileno, o mezclas de tales óxidos de alquileo de C₂₋₄.

45 La reacción de dióxido de carbono con óxido de 1,2-alquileo es reversible. Esto significa que el carbonato de 1,2-alquileo formado se puede volver a convertir en dióxido de carbono y el óxido de 1,2-alquileo. La relación molar entre dióxido de carbono y óxido de 1,2-alquileo puede ser tan baja como 0,5:1, más apropiadamente desde 0,75:1. A la vista de la reversibilidad de la reacción, se prefiere asegurar al menos un ligero exceso de dióxido de carbono, tal como 1,0:1 hasta 10:1, más preferiblemente desde 1,01:1 hasta 2:1, lo más preferiblemente desde 1,01:1 hasta 1,2:1. Un medio apropiado para establecer un exceso de dióxido de carbono es llevar a cabo la reacción a una presión elevada de dióxido de carbono y mantener la presión constante dosificando dióxido de carbono. La presión total varía apropiadamente desde 0,5 hasta 20 MPa; la presión parcial de dióxido de carbono esté preferiblemente en el intervalo desde 0,5 hasta 7, más preferiblemente 0,7 hasta 5 y lo más preferiblemente desde 1 hasta 3 MPa.

50 Además de proveer el excedente deseado de dióxido de carbono, la operación a las presiones aumentadas anteriormente mencionadas también permite llevar a cabo la reacción esencialmente en fase líquida, puesto que los óxidos de 1,2-alquileo tales como óxido de etileno y óxido de propileno permanecerán líquidos en gran parte bajo tales condiciones de procedimiento.

55

La temperatura de reacción se puede seleccionar de un amplio intervalo. Apropiadamente, la temperatura se selecciona desde 30 hasta 300°C. La ventaja de una temperatura relativamente alta es el aumento en la velocidad de reacción. No obstante, si la temperatura de reacción es demasiado alta, se pueden producir reacciones secundarias, es decir, la degradación del carbonato de 1,2-alquileo a dióxido de carbono y propionaldehído o acetona, la reacción indeseada de óxido de 1,2-alquileo con cualquier 1,2-alquilendiol, si está presente, o se puede acelerar la descomposición indeseada del catalizador. Por lo tanto, la temperatura se selecciona apropiadamente desde 100 hasta 220°C.

La persona experta será capaz de adaptar otras condiciones de reacción según sea necesario. El tiempo de residencia del óxido de 1,2-alquileo y el dióxido de carbono en el reactor se puede seleccionar sin excesiva carga. El tiempo de residencia se puede variar normalmente entre 5 minutos y 24 horas, preferiblemente entre 10 minutos y 10 horas. La conversión del óxido de 1,2-alquileo es apropiadamente al menos 95%, más preferiblemente al menos 98%. Dependiendo de la temperatura y la presión, se puede adaptar el tiempo de residencia. La concentración de catalizador también puede variar entre amplios intervalos. Concentraciones apropiadas incluyen desde 1 hasta 25% en peso, basado en la mezcla de reacción total. Se pueden obtener buenos resultados con una concentración de catalizador desde 2 hasta 8% en peso, basada en la mezcla de reacción total.

Por lo que se refiere a las cantidades relativas de carbonato de 1,2-alquileo y alcohol, siendo usado el último sólo como un disolvente para el catalizador, el artesano experto puede variar la relación en amplios intervalos. Se han obtenido muy buenos resultados empleando una relación en peso de carbonato de 1,2-alquileo a alcohol de 1 hasta 100, en particular desde 2 hasta 50, más preferiblemente desde 5 hasta 25. A la vista del riesgo para la reacción indeseada entre el óxido de 1,2-alquileo y un alcohol en el reactor, la cantidad de alcohol se mantiene apropiadamente en un nivel relativamente bajo, tal como desde 1 hasta 25% en peso, basado en el peso de óxido de 1,2-alquileo, dióxido de carbono, carbonato de 1,2-alquileo y alcohol en el reactor. Preferiblemente, la cantidad de alcohol varía desde 5 hasta 20% en peso.

Donde el catalizador se recicle a la etapa (i) como parte de una solución, es ventajoso si el contenido de catalizador en tal mezcla que se va a reciclar a la etapa (i) es relativamente alto. Esto significaría que el rendimiento de producto final de carbonato de 1,2-alquileo es alto, en tanto que los costes para reciclar se mantienen en un mínimo. Por lo tanto, la cantidad de catalizador en la mezcla de catalizador y carbonato de 1,2-alquileo varía preferiblemente desde 1 hasta 90% en peso, basada en la mezcla total, más preferiblemente desde 5 hasta 75% en peso. Puesto que se ha encontrado que la estabilidad del catalizador se reduce ligeramente cuando la relación en peso de carbonato de 1,2-alquileo a catalizador está por debajo de 1, la cantidad de catalizador es lo más preferiblemente desde 10 hasta 40% en peso, comprendiendo el resto carbonato de 1,2-alquileo y, opcionalmente, alcohol.

En la etapa (i) del presente procedimiento, sólo se puede usar un reactor. No obstante, también es factible llevar a cabo la reacción de la etapa (i) en dos o más reactores. En tales casos, puede ser ventajoso proporcionar la cantidad óptima de dióxido de carbono en exceso en los reactores eliminado o añadiendo dióxido de carbono entre los reactores. Los reactores se llevan apropiadamente bajo las condiciones de flujo de tipo pistón. Incluso es más preferido tener un reactor de retro-mezcla, por ejemplo, un reactor de depósito agitado continuamente (RDAC), seguido por un reactor de flujo de tipo pistón. Tal combinación se conoce a partir, por ejemplo, del documento US-A 4.314.945.

El dióxido de carbono para uso en el presente procedimiento puede ser o dióxido de carbono puro o dióxido de carbono que contenga otros compuestos. El dióxido de carbono que es especialmente apropiado para uso en la presente invención es dióxido de carbono que ha sido separado en cualquiera de las etapas posteriores del presente procedimiento. El punto hasta el que se purifique el dióxido de carbono depende de la naturaleza y las cantidades de contaminantes presentes en el dióxido de carbono. Pequeñas cantidades de agua pueden estar presentes en la alimentación de dióxido de carbono al reactor de carbonación. Por ejemplo, agua y el óxido de 1,2-alquileo pueden reaccionar a 1,2-alquilenglicol. El 1,2-alquilenglicol producido de tal forma se puede separar fácilmente del sistema, por ejemplo, mediante purgado o con carbonato de 1,2-alquileo producto, para mantener un nivel deseado de 1,2-alquilenglicol si el 1,2-alquilenglicol se usa como disolvente para el catalizador.

En la etapa (ii) del presente procedimiento, se separan dióxido de carbono y componentes ligeros del efluente crudo del reactor para formar una corriente de colas que contiene carbonato de 1,2-alquileo y catalizador. Como se muestra en la Fig. 1, el efluente crudo del reactor sale del reactor 10 por medio de la tubería 12 y después es introducido en el separador 20. En el separador 20 se separan el dióxido de carbono y los componentes ligeros. La corriente de colas formada en la etapa (ii) se alimenta por medio de la tubería 21 a la columna de destilación 30. Preferiblemente, al menos parte de los componentes ligeros y/o dióxido de carbono separados, se recicla al reactor 10 (no mostrado en la Fig. 1). El separador 20 puede consistir en múltiples, por ejemplo, dos, separadores gas-líquido.

De acuerdo con la presente descripción, los componentes ligeros son compuestos, distintos de dióxido de carbono, que tienen un punto de ebullición que es menor que el de los 1,2-alquilenglicoles y carbonatos de 1,2-alquileo, más específicamente 185°C o menor, y lo más específicamente 180°C o menor. Ejemplos de tales componentes ligeros en el efluente crudo del reactor de carbonación pueden ser óxido de 1,2-alquileo sin reaccionar y

cualquier contaminante ligero formado durante la reacción de carbonación, tal como acetona, propionaldehído, alcohol alílico y acetaldehído.

5 Además, de acuerdo con la presente descripción, una corriente de cabezas llega desde el tope o desde la parte superior de un aparato de separación, tal como una columna de destilación. Igualmente, una corriente de colas llega desde el fondo o desde la parte inferior de un aparato de separación, tal como una columna de destilación. Donde se use una columna de destilación como aparato de separación, esto implica que una corriente de cabezas se puede descargar o desde el plato más alto o desde un plato situado por debajo del plato más alto, y que una corriente de colas se puede descargar o desde el plato más bajo o desde un plato situado por encima del plato más bajo.

10 En la etapa (iii) del presente procedimiento, la corriente de colas formada en la etapa (ii) se destila para formar una corriente de cabezas de la primera destilación y una corriente de colas de la primera destilación. La corriente de cabezas de la primera destilación contiene carbonato de 1,2-alquileo. La corriente de colas de la primera destilación contiene catalizador. Al menos parte de la corriente de colas de la primera destilación se recicla al reactor. Si el presente procedimiento se opera continuamente, se puede sacar opcionalmente una purga de la corriente de reciclado de la etapa (iii) a la etapa (i). Por otra parte, no se saca purga de dicha corriente de reciclado y dicha corriente se recicla enteramente.

15 Como se muestra en la Fig. 1, en la columna de destilación 30, la corriente de colas que contiene carbonato de 1,2-alquileo y catalizador procedente del separador 20 se destila para formar una corriente de cabezas de la primera destilación, que contiene carbonato de 1,2-alquileo, que se alimenta, por medio de la tubería 31, a la columna de destilación 40. Además, se forma una corriente de colas de la primera destilación, que contiene catalizador y posiblemente algo de carbonato de 1,2-alquileo, al menos parte de la cual se recicla por medio de la tubería 32 al reactor 10. Posiblemente, el catalizador de reposición se puede añadir en la tubería 32 o en cualquier otro lugar apropiado en el procedimiento.

20 En una situación donde se use un alcohol como un disolvente para el catalizador y tal alcohol tenga un punto de ebullición menor que el del carbonato de 1,2-alquileo, como es el caso cuando el alcohol usado es 1,2-propanodiol y el carbonato de 1,2-alquileo es carbonato de propileno, o cuando el alcohol usado es 1,2-etanodiol y el carbonato de 1,2-alquileo es carbonato de etileno, la corriente de cabezas de la primera destilación contiene dicho alcohol además de carbonato de 1,2-alquileo. La corriente de cabezas de la primera destilación también puede contener algunos componentes ligeros que se formaron durante la destilación en la columna de destilación, por ejemplo, cerca del hervidor de dicha columna.

25 En lo que se refiere a la forma en que se puede llevar a cabo la destilación en la etapa (iii) con el fin de separar el catalizador y posiblemente algo de carbonato de 1,2-alquileo del carbonato de 1,2-alquileo, cualquier alcohol usado como disolvente para el catalizador y cualquier componente ligero, el artista experto puede variar la temperatura y el número de platos sin carga excesiva.

30 En la etapa (iv) del presente procedimiento, la corriente de cabezas de la primera destilación se destila para formar una corriente de cabezas de la segunda destilación y una corriente de colas de la segunda destilación. La corriente de colas de la segunda destilación contiene carbonato de 1,2-alquileo, es decir, el producto final purificado. Al menos parte de la corriente de cabezas de la segunda destilación se recicla al reactor. Si el presente procedimiento se opera continuamente, se puede sacar opcionalmente una purga de la corriente de reciclado de la etapa (iv) a la etapa (i). Por otra parte, no se saca purga de dicha corriente de reciclado y dicha corriente se recicla enteramente.

35 Como se muestra en la Fig. 1, en la columna de destilación 40, la corriente de cabezas de la primera destilación que contiene carbonato de 1,2-alquileo procedente de la columna de destilación 30 se destila para formar una corriente de colas de la segunda destilación que contiene el producto final de carbonato de 1,2-alquileo que se separa por medio de la tubería 41. Además, se forma una corriente de cabezas de la segunda destilación, al menos parte de la cual se recicla por medio de la tubería 42 al reactor 10.

40 En una situación donde se use un alcohol como un disolvente para el catalizador y tal alcohol tenga un punto de ebullición menor que el del carbonato de 1,2-alquileo, la destilación en la etapa (iv) debería llevarse a cabo de forma que la corriente de cabezas de la segunda destilación contenga dicho alcohol, y el producto final de carbonato de 1,2-alquileo no o sustancialmente no contenga alcohol. La corriente de cabezas de la segunda destilación también puede contener algunos componentes ligeros que se formaron durante la destilación en la etapa (iii) y/o la etapa (iv) en la columna de destilación, por ejemplo, cerca del hervidor de dicha columna. Posiblemente, se puede añadir alcohol de reposición en la tubería 42 o en cualquier otro lugar apropiado en el procedimiento. La corriente de reciclado de la columna de destilación 40 se puede enviar directamente al reactor o se puede mezclar, en un recipiente separado antes de entrar en el reactor, con la corriente de reciclado que contiene catalizador y posiblemente algo de carbonato de 1,2-alquileo procedente de la columna de destilación 30 (no mostrada en la Fig. 1). Preferiblemente, al menos parte de la corriente de colas de la primera destilación y al menos parte de la corriente de cabezas de la segunda destilación se mezclan antes de reciclar a la etapa (i).

En lo que se refiere a la forma en que se puede llevar a cabo la destilación en la etapa (iv) con el fin de separar carbonato de 1,2-alquileo de cualquier alcohol usado como disolvente para el catalizador y cualquier componente ligero, el artista experto puede variar la temperatura y el número de platos sin carga excesiva.

5 El carbonato de 1,2-alquilenglicol que se produce en el presente procedimiento se puede usar apropiadamente para la producción de 1,2-alcanodiol y carbonato de dialquilo. Por consiguiente, el procedimiento de la presente invención comprende preferiblemente las siguientes etapas adicionales:

(v) poner en contacto al menos parte de la corriente de colas de la segunda destilación formada en la etapa (iv) con un alcohol para obtener una mezcla de reacción que contenga 1,2-alquilendiol y un carbonato de dialquilo; y

(vi) recuperar 1,2-alquilendiol y carbonato de dialquilo.

10 El alcohol usado en la anterior etapa (v) de transesterificación es apropiadamente alcohol de C₁₋₄. Preferiblemente, el alcohol es metanol, etanol o isopropanol. Dicha etapa (v) se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador de transesterificación heterogéneo.

15 La reacción de transesterificación se conoce por sí misma. En este contexto, se hace referencia al documento US-A 4.691.041, que describe un procedimiento para la fabricación de etilenglicol y carbonato de dimetilo mediante la reacción de transesterificación sobre un sistema de catalizador heterogéneo, en particular una resina de intercambio iónico con grupos funcionales de amina terciaria, amonio cuaternario, ácido sulfónico y ácido carboxílico, silicatos alcalinos y alcalino-térreos impregnados zeolitas intercambiadas con sílice y amonio. Los documentos US-A 5.359.118 y US-A 5.231.212 describen un procedimiento continuo para preparar carbonatos de dialquilo sobre una gama de catalizadores, incluyendo compuestos de metal alcalino, en particular hidróxidos o alcoholatos de metal
20 alcalino, tales como hidróxido o metanolato sódico, compuestos de talio, bases que contienen nitrógeno, tales como trialkilaminas, fosfinas, estibinas, arseninas, compuestos de azufre o selenio y sales de estaño, titanio o circonio. Según el documento WO-A 2005/003113, la reacción de carbonato de alquileo con un alcohol se lleva a cabo sobre catalizadores heterogéneos, por ejemplo, alúmina.

La presente invención se elucidará adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos.

25 Ejemplo Comparativo

La Fig. 2 muestra esquemáticamente el procedimiento llevado a cabo en este Ejemplo Comparativo. En el reactor 10, como se muestra en dicha Fig. 2, se pusieron en contacto dióxido de carbono, un óxido de 1,2-alquileo y un catalizador de carbonación. Se introdujeron en el reactor 10 por medio de la tubería 11. El efluente crudo del reactor se envió desde el reactor 10, por medio de la tubería 12, al separador 20. En el separador 20 se separaron dióxido de carbono y componentes ligeros del efluente crudo del reactor, para formar una corriente de colas que contenía carbonato de 1,2-alquileo y catalizador, que se alimentó por medio de la tubería 21 a una primera columna de destilación 50. Los componentes ligeros y el dióxido de carbono separados se reciclaron parcialmente al reactor 10 (no
30 mostrado en la Fig. 2).

35 El procedimiento, como se muestra esquemáticamente en dicha Fig. 2, difiere del de la Fig. 1, que muestra el procedimiento de la presente invención, en los siguientes dos aspectos.

Primero de todo, en la primera columna de destilación 50 en la Fig. 2, la corriente de colas que contiene carbonato de 1,2-alquileo y catalizador procedente del separador 20 se destiló para formar una corriente de colas de la primera destilación que contenía carbonato de 1,2-alquileo y catalizador, que se alimentó por medio de la tubería 51 a la columna de destilación 60. Además, se formó una corriente de cabezas de la primera destilación, que se
40 recicló enteramente por medio de la tubería 52 al reactor 10.

En segundo lugar, en la columna de destilación 60 en la Fig. 2, la corriente de colas de la primera destilación, que contenía carbonato de 1,2-alquileo y catalizador procedente de la columna de destilación 50, se destiló para formar una corriente de cabezas de la segunda destilación que contenía producto final de carbonato de 1,2-alquileo que se separó por medio de la tubería 61. Además, se formó una corriente de colas de la segunda destilación, que se recicló enteramente, por medio de la tubería 62, al reactor 10.
45

El óxido de 1,2-alquileo usado fue óxido de propileno, que reaccionando con el dióxido de carbono dio como resultado carbonato de propileno. El catalizador de carbonación usado fue un catalizador homogéneo, a saber bromuro de tetra(n-butil)fosfonio, disuelto en una solución que contenía carbonato de propileno, 20% en peso de dicho catalizador y 20% en peso de monopropanol. Los caudales al reactor 10 fueron 114 g/h de óxido de propileno, 60 litros en condiciones normales/h de dióxido de carbono (exceso molar de dióxido de carbono sobre óxido de propileno) y 57 g/h de la solución de catalizador. La presión y temperatura dentro del reactor de carbonación fueron 2 MPa manométricos y 150°C, respectivamente. Dicho reactor era una autoclave agitada mecánicamente que tenía un volumen de 1 litro.
50

Los componentes ligeros y el dióxido de carbono en el efluente crudo del reactor se separaron en dos
55 separadores gas-líquido en serie (no mostrados en la Fig. 2). El primero se operó a 2,4 MPa manométricos y 60°C y el

segundo a 0,4 MPa manométricos y 60°C. Los componentes ligeros y el dióxido de carbono procedentes del primer separador se reciclaron al reactor de carbonación. Los componentes ligeros y el dióxido de carbono procedentes del segundo separador se purgaron a un colector de gases de escape incinerador.

5 La corriente de colas cruda que contenía carbonato de propileno, monopropilenglicol y catalizador
 10 procedente del segundo separador gas-líquido se alimentó a la primera de dos columnas de destilación en serie. La
 15 primera columna de destilación fue una columna Oldershaw de vidrio que consistía en 17 platos, con la alimentación
 ubicada 10 platos por encima el hervidor del fondo. La temperatura en el fondo de la primera columna de destilación fue
 140°C y la presión en la parte superior fue de 0,0030 MPa absolutos. La relación de reflujo ascendía a R/D=1,6 (es
 decir, la relación de flujo de reflujo a flujo de producto en la parte superior). La corriente de cabezas de la primera
 destilación contenía monopropilenglicol y se recicló enteramente, por medio de un recipiente de reciclado de catalizador
 (no mostrado en la Fig. 2), al reactor de carbonación. Además, debido a que a dicha temperatura y presión el carbonato
 de propileno forma un azeótropo con monopropilenglicol, la corriente de cabezas de la primera destilación también
 contenía algo de carbonato de propileno (alrededor de 15% en peso). Aunque todo el procedimiento se operó
 continuamente, no se tuvo que sacar purga de dicha corriente de reciclado. La corriente de colas de la primera
 destilación que contenía carbonato de propileno y catalizador se alimentó a la segunda columna de destilación.

20 La segunda columna de destilación fue una columna Oldershaw de vidrio que consistía en 5 platos,
 sin platos por debajo de la alimentación. La temperatura en la parte inferior de la primera columna de destilación fue
 135°C y la presión en la parte superior fue 0,0030 MPa absolutos. La relación de reflujo ascendía a R/D=0,3 (es decir,
 la relación de flujo de reflujo a flujo de producto en la parte superior). La corriente de colas de la segunda destilación
 contenía catalizador disuelto en carbonato de propileno, siendo la concentración de catalizador en el producto de colas
 alrededor de 25% en peso, y se recicló enteramente, por medio del recipiente de reciclado de catalizador anteriormente
 mencionado donde se mezcló con la corriente de reciclado de la primera columna de destilación, al reactor de
 carbonación. Aunque todo el procedimiento se operó continuamente, no se tuvo que sacar purga de dicha corriente de
 reciclado. La corriente de cabezas de la segunda destilación contenía el producto final de carbonato de propileno.

25 Ejemplo

La Fig. 1 muestra esquemáticamente el procedimiento llevado a cabo en este Ejemplo de acuerdo con
 la presente invención. El procedimiento llevado a cabo fue idéntico al llevado a cabo en el Ejemplo Comparativo, con la
 excepción de que la primera columna de destilación fue la misma que la segunda columna de destilación usada en el
 Ejemplo Comparativo, y la segunda columna de destilación fue la misma que la primera columna de destilación usada
 en el Ejemplo Comparativo.

Otra diferencia fue que, en este Ejemplo, la corriente de colas de la primera destilación, que contenía
 catalizador disuelto en carbonato de propileno, y la corriente de cabezas de la segunda destilación, que contenía
 monopropilenglicol (y algo de carbonato de propileno), se reciclaron enteramente, por medio del recipiente de reciclado
 de catalizador anteriormente mencionado, al reactor de carbonación.

35 Aún otra diferencia fue que, en este Ejemplo, la corriente de cabezas de la primera destilación, que
 contenía carbonato de 1,2-alquileo (y monopropilenglicol), se destiló en la segunda columna de destilación. Además,
 en este Ejemplo, el producto final de carbonato de propileno sale de la segunda columna de destilación como corriente
 de colas, mientras que en el Ejemplo Comparativo sale de la segunda columna de destilación como corriente de
 cabezas.

40 Comparación entre el Ejemplo y el Ejemplo Comparativo

La tabla siguiente menciona algunos contaminantes y sus cantidades, que se encontraron en
 muestras tomadas de los productos finales de carbonato de 1,2-alquileo en el Ejemplo y el Ejemplo Comparativo.

Tabla

	Ejemplo Comparativo	Ejemplo
Acetaldehído (mg/kg)	6	2
Óxido de propileno (mg/kg)	1390	1
Propionaldehído (mg/kg)	2	No detectado
Alcohol alílico (mg/kg)	6	No detectado
Bromohidrina ¹ (mg/kg como bromo)	18	No detectado

¹ La bromohidrina es una mezcla de 1-bromo-2-hidroxiopropano y 2-bromo-1-hidroxiopropano.

5 La tabla anterior muestra que, con la presente invención, es posible reducir sustancialmente o incluso eliminar completamente la cantidad de algunos contaminantes en el producto final de carbonato de propileno, más especialmente la de óxido de propileno. El óxido de propileno se forma presumiblemente por una reacción inversa catalizada de carbonato de propileno a óxido de propileno y dióxido de carbono cerca de los hervidores de las columnas de destilación. Otros contaminantes tales como acetaldehído, propionaldehído y alcohol alílico, se forman presumiblemente por descomposición térmica o reacciones catalizadas de carbonato de propileno en las columnas de destilación.

10 Otro contaminante es la bromohidrina. Se forma presumiblemente por degradación del catalizador de bromuro de tetra(n-butil)fosfonio y posterior reacción con óxido de propileno. En el Ejemplo Comparativo, toda esta bromohidrina termina en el producto final de carbonato de propileno. De esta forma, la bromohidrina puede dificultar cualquier etapa de procedimiento posterior, tal como, por ejemplo, la reacción del producto de carbonato de propileno con un alcohol para obtener 1,2-propilendiol y un carbonato de dialquilo. La bromohidrina también puede terminar entonces en el producto final de carbonato de dialquilo. Esto es desventajoso para muchas aplicaciones en las que se necesita un carbonato de dialquilo exento de bromo. Por otra parte, en el producto final de carbonato de propileno
15 obtenido en el Ejemplo, no se detectó bromohidrina.

Otra ventaja es que, en el Ejemplo, la bromohidrina se recicla completamente desde la segunda columna de destilación, por medio de su corriente de cabezas, al reactor de carbonación. Se ha encontrado que reciclando dicho subproducto de haluro al reactor de carbonación junto con el catalizador, se mejora el comportamiento catalítico del sistema. Se cree que la bromohidrina es capaz de reactivar cualquier catalizador desactivado, que
20 presumiblemente está en forma de HO-PBu₄, a catalizador activo, que presumiblemente está en forma de Br-PBu₄.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar un carbonato de 1,2-alquileno que comprende
- 5 (i) poner en contacto dióxido de carbono, un óxido de 1,2-alquileno y un catalizador de carbonación en un reactor para producir un efluente crudo de reactor que contiene dióxido de carbono, componentes ligeros, carbonato de 1,2-alquileno y catalizador;
- (ii) separar dióxido de carbono y componentes ligeros del efluente crudo de reactor para formar una corriente de colas que contiene carbonato de 1,2-alquileno y catalizador;
- 10 (iii) destilar la corriente de colas formada en la etapa (ii) para formar una corriente de cabezas de la primera destilación, que contiene carbonato de 1,2-alquileno, y una corriente de colas de la primera destilación que contiene catalizador, y reciclar al menos parte de la corriente de colas de la primera destilación al reactor; y
- (iv) destilar la corriente de cabezas de la primera destilación para formar una corriente de cabezas de la segunda destilación y una corriente de colas de la segunda destilación, que contiene carbonato de 1,2-alquileno, y reciclar al menos parte de la corriente de cabezas de la segunda destilación al reactor.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se usa 1,2-alquilendiol como un disolvente para el catalizador de carbonación.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que las corrientes de cabezas de la primera y la segunda destilación contienen 1,2-alquilendiol.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que al menos parte de la corriente de colas de la primera destilación y al menos parte de la corriente de cabezas de la segunda destilación se mezclan antes de reciclar a la etapa (i).
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos parte de los componentes ligeros y/o dióxido de carbono separados en la etapa (ii) se recicla al reactor.
- 25 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se usa un carbonato de 1,2-alquileno como un disolvente para el catalizador de carbonación.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la corriente de colas de la primera destilación contiene parte de carbonato de 1,2-alquileno.
- 30 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador de carbonación comprende un bromuro de tetraalquilfosfonio.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el óxido de 1,2-alquileno es óxido de etileno y/u óxido de propileno.
10. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el 1,2-alquilendiol es monoetilenglicol y/o monopropilenglicol.
- 35 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, en el que el óxido de 1,2-alquileno es óxido de etileno y el 1,2-alquilendiol es monoetilenglicol.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, en el que el óxido de 1,2-alquileno es óxido de propileno y el 1,2-alquilendiol es monopropilenglicol.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende
- (v) poner en contacto al menos parte de la corriente de colas de la segunda destilación en la etapa (iv) con un alcohol para obtener una mezcla de reacción que contenga un 1,2-alquilendiol y un carbonato de dialquilo; y
- 40 (vi) recuperar 1,2-alquilendiol y carbonato de dialquilo.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que la etapa (v) se lleva a cabo en presencia de un catalizador de transesterificación heterogéneo.
15. Procedimiento según la reivindicación 13 o 14, en el que el alcohol es metanol, etanol o isopropanol.

Fig.1

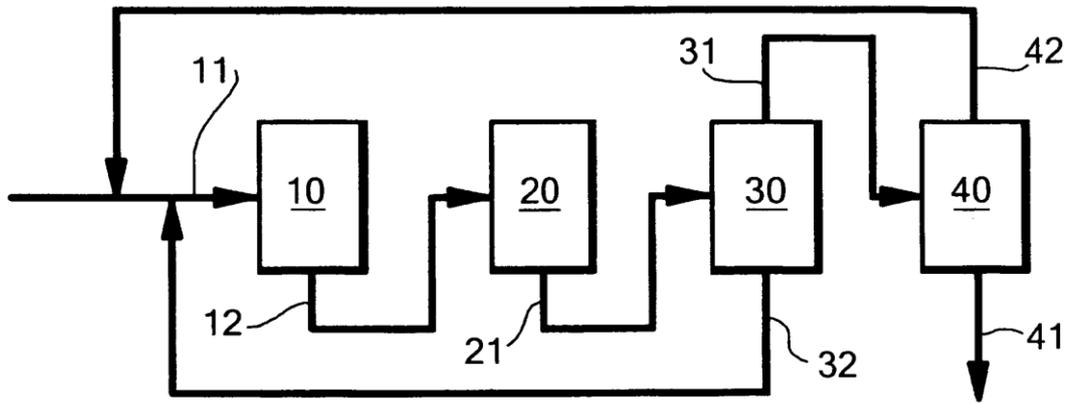


Fig.2

