



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 041**

51 Int. Cl.:
C07D 317/36 (2006.01)
C07D 317/38 (2006.01)
B01J 31/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07788126 .6**
96 Fecha de presentación : **01.08.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2046770**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.04.2009**

54 Título: **Proceso para la preparación de carbonato de alquileno.**

30 Prioridad: **03.08.2006 EP 06254081**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.07.2011

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

72 Inventor/es:
Van Kruchten, Eugene Marie Godfried Andre y
Stichter, Hendrik

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 363 041 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

Proceso para la preparación de carbonato de alquileo

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de carbonato de alquileo por medio de carboxilación catalítica de óxido de alquileo.

10 **Antecedentes de la invención**

15 Los carbonatos de alquileo, tales como carbonato de etileno y carbonato de propileno, se usan ampliamente como disolventes y diluyentes en procesos industriales. Se usan regularmente como materias primas en productos comerciales tales como productos cosméticos y farmacéuticos. Los carbonatos de alquileo también se usan como intermedios en la preparación de alquilenglicoles de óxidos de alquileo.

20 Los carbonatos de alquileo se producen comercialmente por medio de la reacción de dióxido de carbono con el óxido de alquileo apropiado. En la técnica, con frecuencia, se proponen haluros iónicos, tales como haluros de amonio cuaternarios, haluros de fosfonio cuaternarios y haluros de metal, como catalizadores para esta reacción.

De acuerdo con JP-A-57.106.631, la preparación de carbonato de alquileo como intermedio en la preparación de dos etapas de alquilenglicol puede ocurrir por medio de la reacción de un óxido de alquileo con dióxido de carbono en presencia de un haluro de metal alcalino.

25 El documento US-A-4.314.945 está destinado a la preparación de un carbonato de alquileo por medio de la reacción del óxido de alquileo correspondiente con dióxido de carbono en presencia de un catalizador que se caracteriza por la fórmula M+A-, en la que M es potasio y A es yodo o M es un catión de amonio cuaternario ($R_1R_2R_3R_4N^+$) y A es bromo, cloro o yodo. La reacción se lleva a cabo en carbonato de alquileo.

30 El documento US-A-4.786.741 está destinado a la reacción de óxido de alquileo con dióxido de carbono en presencia de una composición catalítica y agua. Las composiciones catalíticas listadas incluyen haluros de amonio cuaternarios orgánicos, haluros de fosfonio cuaternarios orgánicos, haluros de sulfonio orgánicos y haluros de antimonio orgánicos.

35 El documento JP-A-59.013.741 muestra un método para producir etilenglicol a partir de óxido de etileno por medio de carbonato de etileno. La reacción de óxido de etileno con dióxido de carbono para formar carbonato de etileno está catalizada por un haluro de fosfonio cuaternario.

40 El documento US-A-6.160.130 describe el uso de una combinación de un haluro de metal alcalino y de un haluro de manganeso como catalizador en la preparación de carbonato de alquileo a partir de óxido de alquileo. El documento US-A-6.156.909 describe el uso de plomo y de haluros de indio en combinación con un haluro de metal alcalino como catalizador apropiado para esta reacción.

45 Kim et al. han descrito el uso de haluros de cinc en combinación con otros compuestos como catalizadores eficaces para la carboxilación de óxido de alquileo. Los catalizadores formados por medio de la reacción de haluros de 1-alquil-3-metilimidazolio con haluros de cinc se describen en J. Catal. (2003) 220, 44-46. Los catalizadores que comprenden haluros de cinc coordinados con piridinas se describen en Angew. Chem. Int. Ed. (2000) 39(22), 4096-4098, Chem. Eur. J. (2003) 9(3), 678-686 y en el documento US-A-6.399.536.

50 Las mezclas de haluros de cinc y yoduros de alquilamonio como catalizadores para la conversión de óxido de alquileo en carbonato de alquileo se muestran en Chem. Ber. (1986) 119, 1090-1094.

55 Los documentos US-A-5.218.135 y US-A-5.391.767 describen el uso de catalizadores homogéneos formado por una de un número de sales de metal en combinación con un haluro que se escoge entre el grupo formado por haluros de metal alcalino, haluros de metal alcalino térreo, amonio cuaternario, fosfonio cuaternario, arsenonio cuaternario, haluros de antimononio cuaternario y haluros de sulfonio ternarios, en la conversión de óxido de alquileo en carbonato de alquileo.

60 El documento US-A-2.873.282 describe un proceso para la fabricación de carbonato de alquileo a partir de un óxido de alquileo usando una sal de amonio cuaternario como catalizador homogéneo.

El uso de un complejo de haluro de cinc, iónico, derivado de un líquido para la conversión de un óxido de alquileo en carbonato de alquileo se describe en Palgnadi et al., Catalysis Today (2004), 98, 511-514.

65 Se han documentado importantes avances en el desarrollo de catalizadores homogéneos para la carboxilación de óxido de alquileo. No obstante, el uso de tales catalizadores conduce a otras etapas de proceso con el fin de

purificar el producto deseado. Además, como se describe por parte de Kim et al., en Appl. Catal. A (2005) 288, 48-52, la separación de carbonato de alquileo de los catalizadores homogéneos por medio de destilación puede dar lugar a descomposición intensa del carbonato de alquileo.

5 Takahashi, et al. describen catalizadores heterogeneos para la carboxilación de óxido de propileno en carbonato de propileno, que consiste en haluros de fosfonio cuaternarios inmovilizados sobre sílice, en Chem. Commun. (2006) 1664-1666. Nishikubo et al. describen la carboxilación de epóxidos usando catalizadores que consisten en sales de amonio cuaternario y de fosfonio cuaternario unidas a bolitas de poliestireno insolubles, en J. Polym. Sci. , Parte A: Polym. Chem. (1993), 31, 939-947.

10 Kim et al., describen un haluro de cinc sobre un soporte sólido, en el que el soporte sólido es poli(4-vinilpiridina), en J. Catal. (2002) 205, 226-229. No obstante, se describe que el sistema tiene actividad reducida en comparación con el sistema homogéneo equivalente.

15 Xiao et al., describe un sistema sobre catalizador sólido basado en haluro de cinc, en el que el soporte sólido es bien poli(4-vinilpiridina) o bien quitosán, en Appl. Catal., A (2005) 279, 125-129. También se puede usar en este sistema un co-catalizador homogéneo de bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio.

20 Todavía existe necesidad de un sistema de catalizador para la conversión de óxidos de alquileo en carbonatos de alquileo que permita una purificación fácil del producto deseado sin descomposición del mismo y que todavía exhiba niveles elevados de selectividad y de actividad.

Sumario de la invención

25 La presente invención proporciona un proceso para la preparación de un carbonato de alquileo, comprendiendo dicho proceso poner en contacto el correspondiente óxido de alquileo con dióxido de carbono en presencia de una sal de metal inmovilizada sobre un soporte sólido, en el que la sal de metal comprende un catión de un metal que se escoge entre el grupo que consiste en magnesio, calcio, cinc, cobalto, níquel, manganeso, cobre y estaño, y un anión que se escoge entre aniones de ácidos inorgánicos y orgánicos, y en el que el soporte sólido contiene un amonio cuaternario, fosfonio cuaternario, arsenonio cuaternario, antimononio cuaternario y catión de sulfonio ternario, en el que el proceso se lleva a cabo en presencia de menos que 5000 ppm de agua.

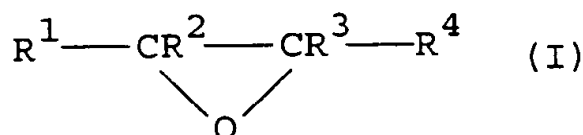
Descripción detallada de la invención

35 De manera sorprendente, los autores han encontrado que la conversión de óxidos de alquileo en carbonatos de alquileo en presencia de dióxido de carbono puede estar catalizada de forma eficaz por una composición catalítica heterogénea que comprende una sal de metal sobre un soporte sólido que contiene amonio cuaternario, fosfonio cuaternario, arsenonio cuaternario, antimononio cuaternario o catión de sulfonio ternario.

40 Este sistema heterogéneo permite la separación sencilla del producto deseado de la composición catalítica. Dicha separación se puede conseguir sin calentar el producto en presencia de la composición de catalizador, a las temperaturas elevadas que generalmente se precisan para purificar los carbonatos de alquileo por medio de destilación. Además, este sistema de catalizador heterogéneo muestra niveles de actividad y selectividad en la conversión de óxido de alquileo en carbonato de alquileo más elevados que los de los sistemas de catalizador heterogéneo descritos en la técnica anterior.

El óxido de alquileo usado como material de partida en el proceso de la invención tiene su definición convencional, es decir, un compuesto que tiene un grupo de óxido vecinal (epoxi) en sus moléculas.

50 Los óxidos de alquileo de fórmula (I) son particularmente apropiados,



en al que R¹ a R⁴ representan de forma independiente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo sustituido de forma opcional que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Cualquier grupo alquilo, representado por R¹, R², R³ y/o R⁴ tiene de 1 a 3 átomos de carbono. Como sustituyentes, pueden estar presentes restos inactivos, tales como grupos hidróxido.

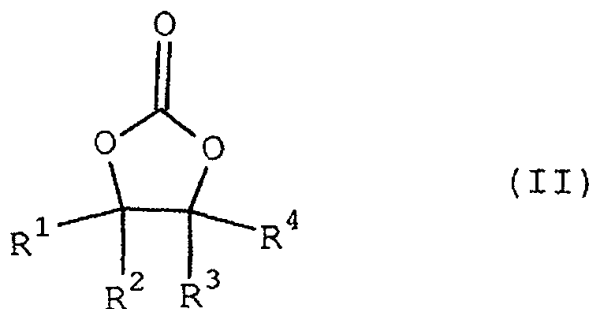
55 Preferentemente, R¹, R² y R³ representan átomos de hidrógeno y R⁴ representa un grupo alquilo C₁-C₃ no sustituido y, más preferentemente, R¹, R², R³ y R⁴ representan todos átomos de hidrógeno.

Por tanto, ejemplos de óxidos de alquileo apropiados incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, 1,2-epoxibutano y 2,3-epoxibutano. En la presente invención, el óxido de alquileo más preferido es óxido de etileno.

60

La preparación de óxido de alquileo es bien conocida por los expertos. En el caso de óxido de etileno, se puede preparar por la bien conocida oxidación directa de etileno, es decir, oxidación por medio de aire o de oxígeno, usando catalizadores basados en plata y con frecuencia también moderadores orgánicos, por ejemplo, haluros orgánicos (véase por ejemplo Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, Vol. 9, páginas 923-940).

Según se usa en el presente documento, la expresión carbonato de alquileo se refiere a un carbonato de alquileo de cinco miembros (1,3-dioxolan-2-onas) de fórmula general (II):



en el que R₁ a R₄ corresponde a R₁ a R₄ del óxido de alquileo padre. Por tanto, carbonatos de alquileo apropiados incluyen carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de 1,2-butileno y carbonato de 2,3-butileno. En la presente invención, el carbonato de alquileo más preferido de fórmula general (II) es el carbonato de etileno, en el que R₁, R₂, R₃ y R₄ representan todos átomos de hidrógeno.

La sal de metal usada en el proceso de la presente invención comprende un catión de metal, y también un anión que se escoge entre los aniones de ácidos inorgánicos y orgánicos.

El metal se escoge entre el grupo formado por magnesio, calcio, cinc, cobalto, níquel, manganeso, cobre y estaño. Preferentemente, el metal se escoge entre el grupo formado por magnesio, cobalto, cobre y cinc. Del modo más preferido, el metal es cinc.

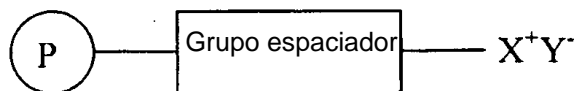
De manera ventajosa, el anión de sal de metal se escoge entre el grupo formado por haluros, sulfato, nitrato, fosfato, formiato, acetato, propionato, oxalato, butirato, citrato, succinato, fumarato, maleato, benzoato, ftalato y laurato, preferentemente entre el grupo formado por haluros, acetato, laurato, nitrato y sulfato. Más preferentemente, el anión es un haluro que se escoge entre bromuro, yoduro y cloruro. Los aniones de sal de metal más preferidos son bromuro y yoduro.

El soporte sólido de la presente invención contiene un grupo catiónico que se escoge entre amonio cuaternario, fosfonio cuaternario, arsenonio cuaternario, antimonio cuaternario y iones sulfonio ternarios. Preferentemente, el catión es amonio cuaternario o ion fosfonio cuaternario. Del modo más preferido, el catión es un ion de amonio cuaternario.

Los soportes sólidos apropiados para su uso en el proceso de la presente invención incluyen los procedentes de naturaleza inorgánica tales como carbono, sílice, sílice-alúmina, zeolitas, vidrio y arcillas tales como hidrotalcita. Tales soporte sólidos pueden tener el catión unido mediante adsorción, reacción o injerto. De manera ventajosa, en la presente invención, se usan soportes sólidos que comprenden una resina de intercambio iónico fuertemente básica, en la que el catión se encuentra unido a una cadena principal polimérica. La cadena principal polimérica puede comprender polímeros de alto peso molecular y co-polímeros que incluyen polialquileo, poliéster, policarbonato, poliuretano, resinas de formaldehído, etc. Resinas de intercambio iónico apropiadas disponibles comercialmente incluyen las que comprenden poliácilato o copolímeros de estireno-divinilbenceno como cadena principal polimérica. También se pueden usar resinas con cadena principal polimérica basada en sílice, tales como polisiloxanos y resinas que incorporan monómeros de vinilpiridina en su cadena principal polimérica. Resinas de intercambio iónico disponibles comercialmente apropiadas para el proceso de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, Lewatit 500 KR (Lewatit es un nombre comercial), Amberlite IRA-900, Amberlite IRA-458 (Amberlite es un nombre comercial), Amberjet 4200, Amberjet 4400 (Amberjet es un nombre comercial), DOWEX 1x16 (DOWEX es un nombre comercial), Reillex HPQ (Reillex es un nombre comercial), Marathon-A, Marathon-MSA (Marathon es un nombre comercial) y DELOXAN AMP (DELOXAN es un nombre comercial). Otras resinas de intercambio iónico apropiadas incluyen las preparadas de acuerdo con el método descrito por Nishikubo et al., en J. Polym. Sci., Parte A: Polym. Chem. (1993) 31, 939-947.

Resinas de intercambio iónico apropiadas para su uso en el proceso de la presente invención son aquellas en las que el anión es un haluro, preferentemente un bromuro, yoduro o cloruro, más preferentemente un bromuro o un yoduro.

En una realización preferida de la presente invención, el soporte sólido comprende una resina de intercambio iónico de estructura general:



5 en el que P representa la cadena principal polimérica de la resina de intercambio iónico, X^+ representa el catión de la resina de intercambio iónico, Y^- representa el anión de la resina de intercambio iónico y el grupo espaciador comprende una estructura química que une la cadena principal polimérica al catión. De manera apropiada, el grupo espaciador comprende un grupo alquileo interrumpido de manera opcional con uno o más átomos de oxígeno. Por tanto, en una realización de la presente invención, de manera ventajosa el grupo espaciador es un grupo alquileo no ramificado de fórmula general $-(\text{CH}_2)_n-$, en el que n es un número entero y es al menos 1, preferentemente al menos 2, más preferentemente al menos 3. De manera apropiada, n es como máximo 10, preferentemente como máximo 8, más preferentemente como máximo 6. A modo de ejemplo ilustrativo, Lewatit 500 KR (Lewatit es un nombre comercial), que está basado en una cadena principal polimérica de divinilbenceno-poliestireno, tiene un grupo espaciador de $-\text{CH}_2-$ (es decir, un grupo alquileo, en el que n es 1). En otra realización de la invención, el grupo espaciador comprende un grupo alquileo interrumpido con uno o más átomos de oxígeno. En dicha realización, el grupo espaciador preferido comprende la estructura química de la fórmula general $-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$, en la que n es un número entero dentro del intervalo de 1 a 8, preferentemente dentro del intervalo de 1 a 6.

20 Preferentemente, la cantidad total de dióxido de carbono suministrada al reactor es una cantidad de al menos 0,5 mol/mol de óxido de alquileo, preferentemente de al menos 1 mol/mol de óxido de alquileo. Preferentemente, la cantidad total de dióxido de carbono suministrada al reactor es una cantidad de como máximo 100 mol/mol de óxido de alquileo, más preferentemente una cantidad de como máximo 10 mol/mol de óxido de alquileo.

25 El óxido de alquileo usado en el proceso de la presente invención puede comprender óxido de alquileo purificado o cualquier otro óxido de alquileo apropiado. Por ejemplo, el óxido de alquileo usado en el proceso de la presente invención puede comprender óxido de alquileo procedente de una planta comercial de óxido de alquileo una vez que ha sido sometida a uno o más tratamientos de purificación, por ejemplo por medio de destilación.

30 El proceso de la invención se puede llevar a cabo en cualquier disolvente apropiado conocido en la técnica. Preferentemente, el proceso de la presente invención se lleva a cabo en un disolvente que comprende un carbonato de alquileo, más preferentemente dicho carbonato de alquileo comprende el carbonato de alquileo que es el producto deseado de la conversión. Por ejemplo, la conversión de óxido de etileno en carbonato de etileno puede llevarse a cabo en un carbonato de alquileo tal como carbonato de etileno, carbonato de propileno o carbonato de butileno. Preferentemente, la conversión de óxido de etileno en carbonato de etileno se lleva a cabo en carbonato de etileno.

35 El proceso de la presente invención se debe llevar a cabo en presencia de menos que 5000 ppm de agua. Se prefiere llevar a cabo el proceso de la presente invención en ausencia considerable de agua. Se prefiere una cantidad de agua de menos que 1000 ppm; del modo más preferido, se prefiere una cantidad de agua de menos que 100 ppm. Cuando se usa una resina de intercambio iónico como soporte sólido, es preferible someter la resina de intercambio iónico a secado, por ejemplo, a secado a vacío, con el fin de retirar el agua de la resina de intercambio iónico antes de ser usada en el proceso.

45 El soporte sólido que contiene amonio cuaternario, fosfonio cuaternario, arsenonio cuaternario, antimonio cuaternario o un grupo sulfonio cuaternario se puede añadir a la mezcla de reacción por separado de la sal de metal. De manera alternativa, el soporte sólido y la sal de metal se pueden pre-mezclar antes de ser suministrados al reactor.

50 De manera apropiada, la relación molar de catión sobre el soporte sólido con respecto a sal de metal (basado en el metal) en la mezcla de reacción se encuentra dentro del intervalo de 20:1 a 1:20, de manera más apropiada la relación molar de catión con respecto a sal de metal (basada en el metal) está dentro del intervalo de 10:1 a 1:10, de la manera más deseada la relación molar de catión con respecto a sal de metal (basada en el metal) está dentro del intervalo de 5:1 a 1:5.

55 De manera apropiada, la sal de metal se encuentra presente en una cantidad dentro del intervalo de 0,0001 a 0,5 mol/mol de óxido de alquileo (basado en el metal). Preferentemente, la sal de metal se encuentra presente en una cantidad dentro del intervalo de 0,001 a 0,1 mol/mol de óxido de alquileo (basado en el metal).

El proceso de la presente invención se puede llevar a cabo en cualquier sistema de reacción apropiado para un

proceso de carboxilación.

El proceso de la presente invención se puede llevar a cabo en operación por lotes. No obstante, en particular para las realizaciones a gran escala, se prefiere operar el proceso de forma continua.

Dicho proceso continuo se puede llevar a cabo en reactores de lecho fijo, operados en flujo ascendente o descendente. Otras opciones de reactor incluyen reactores en columna de burbujeo y reactores de lecho fluidizado.

Los reactores de la presente invención se pueden mantener en condiciones isotérmicas, adiabáticas o híbridas. Generalmente, los reactores isotérmicos son reactores de cubierta y tubo, la mayoría de ellos de tipo multi-tubular, en los que los tubos contienen el catalizador y en los que un refrigerante circula por fuera de los tubos. Los reactores adiabáticos no están refrigerados y la corriente producto que los abandona se puede enfriar en un intercambiador de calor por separado.

Puede resultar ventajoso para el proceso de la presente invención reciclar una parte de la corriente de salida del reactor hasta al menos una entrada del mismo reactor, ya que se minimiza cualquier diferencia de temperatura que pueda surgir entre la parte superior y la parte inferior del reactor. Por consiguiente, se requiere un menor control de la temperatura externa para mantener la temperatura de reacción que en el caso de los reactores convencionales. Esto resulta particularmente ventajoso cuando se prefieren condiciones isotérmicas. Se puede separar de manera conveniente la parte de la corriente de salida del reactor que se pretende reciclar de la parte que no se va a reciclar, una vez que la corriente de salida ha abandonado el reactor; o de manera alternativa, se puede retirar de manera conveniente la corriente de salida del reactor que se pretende reciclar, haciendo uso de una salida del reactor distinta a la cual se usa para retirar la parte de la corriente de salida del reactor que no se va a reciclar. La cantidad de mezcla de corriente de salida del reactor a reciclar puede variar con el fin de obtener un rendimiento óptimo en lo que se refiere a otros parámetros de reacción empleados.

Con el fin de ajustar cualquier hinchamiento del catalizador que pueda tener lugar durante la operación, de manera ventajosa, el volumen del reactor puede ser mayor que el volumen que ocupa el catalizador en su interior, por ejemplo dentro del intervalo de 10 a 70 % en volumen o mayor.

Temperaturas de reacción apropiadas para la carboxilación catalítica de óxidos de alquileo, de acuerdo con la presente invención se encuentran generalmente dentro del intervalo de 40 a 200 °C; se prefieren temperaturas dentro del intervalo de 50 a 120 °C.

Normalmente, se escoge la presión de reacción dentro del intervalo de 100 a 5000 kPa, preferentemente dentro del intervalo de 200 a 3000 kPa, y del modo más preferido dentro del intervalo de 500 a 2000 kPa.

El carbonato de alquileo producto puede encontrar su uso en cualquier aplicación bien conocida para esta clase de productos químicos. De manera alternativa, el carbonato de alquileo producto se puede someter a transformaciones químicas posteriores con el fin de formar otros productos. En una realización de la presente invención, el carbonato de alquileo que es el producto del proceso de la presente invención se somete posteriormente a una etapa de hidrólisis con el fin de formar el correspondiente alquilenglicol.

Un problema, que ocasionalmente puede surgir en determinados procesos que usan catalizadores que contienen los grupos ternarios o cuaternarios anteriormente mencionados, es la presencia de pequeñas cantidades de impurezas en la corriente de producto. Por ejemplo, se ha encontrado que cuando se usan resinas de intercambio aniónico fuertemente básicas, en las que los grupos básicos comprenden grupos de amonio cuaternario o de fosfonio, como soporte sólido para el grupo catalítico durante la operación, existe tendencia al lixiviado de pequeñas cantidades de aminas o fosfinas desde la resina hasta la corriente producto. Otras impurezas de la corriente producto pueden incluir aminas que se originan a partir de inhibidores de corrosión, que se pueden añadir al agua usada en el proceso. Aunque las cantidades de dichos contaminantes en el producto final generalmente son muy pequeñas, pueden afectar a la calidad del producto final de manera tal que resulte deseable reducir las cantidades al valor más pequeño posible de manera que no se vea afectada la calidad del producto. Por ejemplo, trietilamina (TMA) y/o dimetilamina (DMA) pueden estar presentes en el producto final en una cantidad de hasta 10 ppm, mientras que es posible detectar el olor a pescado de TMA en una cantidad tan baja como 1 ppb.

Una manera eficaz de retirar dichos contaminantes es el uso de un lecho de pos-reactor, que contiene especies ácidas, en particular una resina de intercambio iónico fuertemente ácida, que captura los contaminantes de forma eficaz. Las resinas de intercambio iónico fuertemente ácidas pueden ser de tipo sulfónico. Ejemplos disponibles comercialmente son los conocidos con los nombre comerciales de AMBERLYST 15, AMBERJET 1500H, AMBERJET 1200H, DOWEX MSC-1, DOWEX 50W, DIANON SK1B, LEWATIT VP OC 1812, LEWATIT S 100 MB Y LEWATIT S 100 G1. Dichas resinas de intercambio iónico fuertemente ácidas se encuentran disponibles en forma de H⁺ y en forma de sal, tal como en forma de Na⁺. Cuando únicamente se usa la forma H⁺ de la resina fuertemente ácida en el lecho de reserva del pos-reactor, la corriente producto se vuelve ácida una vez que ha pasado. El uso de una mezcla de la resina de intercambio iónico fuertemente ácida y su forma H⁺ y la forma de sal presenta la ventaja de que el pH de la corriente producto permanece próximo a un valor neutro.

El lecho del pos-reactor puede estar ubicado tras el lecho de reacción de carboxilación en el que se lleva a cabo el proceso de acuerdo con la presente reacción. De manera alternativa, el lecho de pos-reactor puede estar colocado después de un reactor posterior o series de reactores en los que el carbonato de alquileo producto experimenta otras transformaciones químicas, tales como hidrólisis para dar el correspondiente glicol. Una ventaja añadida del lecho de pos-reactor fuertemente ácido ubicado después del lecho del reactor en el que el carbonato de alquileo experimenta hidrólisis para formar el correspondiente alquilenglicol es que cualquier cantidad de carbonato de alquileo restante, que pueda estar presente en la corriente de producto de alquilenglicol, es hidrolizada para dar el alquilenglicol.

Con el fin de permitir el agotamiento y la sustitución o regeneración de la resina de intercambio iónico fuertemente ácida durante la operación, resulta ventajoso operar el lecho de pos-reactor en dos o más recipientes separados, con el fin de permitir que el proceso se lleve a cabo entre los dos recipientes, manteniendo de este modo una operación continua.

La resina de intercambio iónico fuertemente ácida agotada se puede regenerar por medio de tratamiento con un ácido, tal como HCl y H₂SO₄. Se ha comprobado que el ácido sulfúrico caliente 0,1 a 2 N resulta eficaz.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención. Los ejemplos de 1 a 3 y 30 son comparativos. Los ejemplos 4 a 29 y 31 a 34 son de la invención.

20

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se llevaron a cabo en un autoclave de Medimex de 250 ml de acuerdo con los siguientes procedimientos.

25

Las resinas Lewatit, Amberjet, Dowex, Amberlite y de fosfonio (ex Fluka) usadas en los siguientes ejemplos están basadas en una cadena principal de copolímero de poliestireno/divinilbenceno. Reillex HPQ es una resina que contiene monómeros de vinilpiridina en los que los átomos de nitrógeno se encuentran cuaternizados. DELOXAN AMP (ex Degussa) está basada en una cadena principal de polisiloxano. (Lewatit, Amberjet, Dowex, Amberlite, Reillex y DELOXAN son todos nombres comerciales).

30

A menos que se especifique lo contrario, se usaron resinas de intercambio iónico fuertemente básicas disponibles comercialmente en sus formas bien de cloruro o bien de hidróxido. Las formas de hidróxido constituyeron materiales de partida apropiados para preparar las resinas de intercambio iónico en formas de haluro, por medio del tratamiento con ácido yodhídrico (HI), ácido bromhídrico (HBr) o ácido clorhídrico (HCl), de acuerdo con el siguiente procedimiento general.

35

Se agitaron aproximadamente 40 g de la resina de intercambio iónico suministrada comercialmente (en forma de OH-) en 100 ml de agua con aproximadamente 15 g de disolución acuosa de HX (X = I, Br o Cl; aproximadamente 50 %) durante 2 horas. Se filtró la resina resultante y posteriormente se lavó con agua hasta que el agua no contenía nada de HX (es decir, cuando el agua de lavado presentó un valor de pH mayor que 5).

40

Todos los soportes sólidos de resina de intercambio iónico se secaron en un horno de vacío durante la noche (80 °C, 200-250 mm de Hg).

45

Condiciones de reacción generales A

Se introdujeron 68 g de carbonato de propileno en el reactor y se añadieron la sal de metal (en caso de estar presente) y la resina de intercambio iónico o la sal de fosfonio o amonio cuaternario (en caso de estar presente) en las cantidades y proporciones mostradas en las Tablas 1 y 2. A continuación, se purgó el reactor con CO₂ y se presurizó con una atmósfera de CO₂ de aproximadamente 5 bares (500 kPa). Posteriormente se calentó el contenido del reactor a una temperatura de 80 °C y a continuación se presurizó con CO₂ hasta 20 bares (2000 kPa). A continuación se bombeó óxido de etileno al interior del reactor con un caudal de 6,3 g/min hasta que se alcanzó una proporción de carbonato de propileno/óxido de etileno de 0,5 mol/mol. Se mantuvo el contenido del reactor a la temperatura y presión anteriores (por medio del aporte continuo de CO₂) y se tomaron muestras a intervalos de tiempo regulares y se analizaron por medio de GLC. La Tabla 1 muestra los resultados.

50

55

Condiciones de reacción generales B

Tras el proceso de acuerdo con las condiciones de reacción generales de tipo A, se retiraron el producto y el disolvente por medio de filtración, dando lugar a un residuo de catalizador sólido formado por el sistema de catalizador de resina de intercambio iónico/sal de metal. Posteriormente, se añadieron al reactor 68 g de carbonato de propileno. Se purgó el reactor con CO₂ y se presurizó con una atmósfera de CO₂ de aproximadamente 5 bares (500 kPa). Posteriormente se calentó el contenido del reactor a una temperatura de 80 °C y posteriormente se presurizó con CO₂ hasta 20 bares (2000 kPa). A continuación, se bombeó óxido de etileno al interior del reactor con un caudal de 6,3 g/min hasta que se alcanzó una proporción de carbonato de propileno/óxido de etileno de 0,5

60

65

mol/mol. Se mantuvo el contenido del reactor a la temperatura y presión anteriormente mencionadas (por medio del aporte continuo de CO₂) y se tomaron muestras a intervalos de tiempo regulares y se analizaron por medio de GLC. La Tabla 1 muestra los resultados.

5 Con el fin de demostrar la durabilidad de los catalizadores, se sometieron a ensayo dos composiciones de catalizador reciclándolas durante un número de operaciones. La primera operación se llevó a cabo de acuerdo con las condiciones de reacción generales A, la primera operación de reciclado se llevó a cabo de acuerdo con las condiciones de reacción generales B y se llevaron a cabo posteriores operaciones sometiendo el producto de la operación de reciclado a un reciclado posterior de acuerdo con las condiciones de reacción generales B. La Tabla 2 muestra los resultados de estos experimentos.

10 Los catalizadores de acuerdo con la presente invención demuestran una excelente selectividad y buena actividad. La purificación del carbonato de etileno de producto a partir del catalizador se llevó a cabo mediante filtración, evitando la destilación y descomposición resultante del producto, necesario cuando se usan catalizadores homogéneos como los descritos en la técnica anterior. Los catalizadores son rígidos y presentan poca pérdida de actividad y selectividad tras el reciclado.

15 La importancia del grupo catiónico del soporte sólido de la presente invención queda demostrada por medio de una comparación entre el Ejemplo 3 (comparativo, análogo al sistema de la técnica anterior de Kim et al., J. Catal. (2002) 205, 226-229), en la que se usa una resina que comprende monómeros de vinilpiridina no cuaternizados como soporte sólido y el Ejemplo 4 (de la invención) en el que se usa, como soporte sólido, una resina que comprende monómeros de vinilpiridina en los que el átomo de nitrógeno se encuentra cuaternizado. La composición catalítica usada en el Ejemplo 4 proporciona una frecuencia de recuperación considerablemente mayor (TOF) que la de la composición catalítica usada en el Ejemplo 3, demostrando una actividad mayor para el catalizador de acuerdo con la invención. Una mayor selectividad frente a carbonato de etileno queda demostrada por la composición catalítica de la invención (Ejemplo 4) con respecto a la usada en el Ejemplo 3.

20 La importancia de la sal de metal en el proceso de la presente invención queda demostrada por medio de una comparación entre el Ejemplo 31 (comparativo), en el que se usa una resina que comprende cationes de amonio cuaternario pero no está presente ninguna sal de metal y el Ejemplo 26 (de la invención) en el que se usa una resina que comprende cationes de amonio cuaternario como soporte sólido y en el que está presente haluro de cinc. El proceso de la invención muestra un valor de selectividad EC y de conversión de EO considerablemente mejor. Se puede llevar a cabo una comparación similar entre el Ejemplo 32 (comparativo) y los Ejemplos 12, 28 y 29 (de la invención), en los que los procesos que usan sal de metal muestran mejor conversión de EO. La conversión de EO similar y la selectividad de EC queda demostrada por el Ejemplo 2 (comparativo) y el Ejemplo 22 (de la invención), teniendo en cuenta que la cantidad de resina usada en el ejemplo 2 fue de 3,02 g, mientras que la cantidad de resina usada en el ejemplo 22 fue de 1,16 g.

Tabla 1

Nº	Cond. de reacción	Soporte sólido / sal cuaternaria				Gramos de sal de metal	Cation / metal (mol/mol)	Conv EO (1h)	Sel EC (1h)	TOF (a)*	TOF (b) *
		Grupo espaciador	Catión	Anión	Sal de metal						
1	A	Ninguno	-	-	ZnI ₂	-	-	80,0	3	2	
2	A	Amberlite IRA-900 (3,02 g)	CH ₂	N	Cl	-	2,40	99,9	0	3	
3	A	PVP'	-	-	-	ZnBr ₂	9,2	99,2	57	9	
4	A	Reillex HPQ	-	N	Cl	ZnBr ₂	17,6	100	150	23	
5	A	Fosfonio (Fluka) [#]	(CH ₂) ₆	P	Br	ZnBr ₂	77,9	99,8	1373	240	
6	A	Lewatit 500 KR	CH ₂	N	Cl	ZnBr ₂	1,50	99,6	8	1	
7	B	Lewatit 500 KR	CH ₂	N	Cl	ZnBr ₂	15,4	99,0	80	14	
8	A	Lewatit 500 KR	CH ₂	N	Cl	ZnI ₂	2,80	99,9	14	2	
9	B	Lewatit 500 KR	CH ₂	N	Cl	ZnI ₂	14,6	99,0	75	13	
10	A	Lewatit 500 KR	CH ₂	N	Br	ZnI ₂	3,20	99,8	25	4	
11	B	Lewatit 500 KR	CH ₂	N	Br	ZnI ₂	31,6	100	250	43	
12	A	Lewatit 500 KR	CH ₂	N	I	ZnBr ₂	4,50	100	62	7	
13	B	Lewatit 500 KR	CH ₂	N	I	ZnBr ₂	32,9	100	457	53	
14	A	Amberjet 4200	CH ₂	N	Cl	ZnBr ₂	1,70	94,0	28	3	
15	A	Amberjet 4200	CH ₂	N	Cl	ZnBr ₂	1,80	98,0	26	6	
16	A	Amberjet 4200	CH ₂	N	Cl	ZnBr ₂	1,80	99,9	103	13	
17	A	Amberjet 4200	CH ₂	N	Cl	ZnBr ₂	7,30	99,9	82	8	
18	A	Amberjet 4400	CH ₂	N	I	ZnBr ₂	13,0	100	137	17	
19	B	Amberjet 4400	CH ₂	N	I	ZnBr ₂	21,3	100	225	28	
20	A	DOWEX 1x16	CH ₂	N	Cl	ZnI ₂	6,00	100	41	7	
21	A	Amberlite IRA-458	CH ₂	N	Cl	ZnI ₂	6,00	100	47	8	
22	A	Amberlite IRA-900	CH ₂	N	Cl	ZnBr ₂	2,50	99,9	37	5	
23	A	Reillex HPQ	-	N	Cl	ZnBr ₂	17,6	100	150	23	
24	A	DELOXAN AMP	(CH ₂) ₃	N	Cl	ZnI ₂	45,4	99,2	311	52	
25	A	DELOXAN AMP	(CH ₂) ₃	N	I	ZnBr ₂	6,60	99,2	53	9	
26	A	Silice funcionalizada	(CH ₂) ₃	N	Cl	ZnBr ₂	49,5	99,4	319	57	
27	B	Silice funcionalizada	(CH ₂) ₃	N	Cl	ZnBr ₂	46,3	99,4	298	53	
28	A	Lewatit 500 KR	CH ₂	N	I	CoBr ₂	3,5	75,3	37	4	
29	A	Lewatit 500 KR	CH ₂	N	I	Zn(OAc) ₂	5,9	97,7	80	9	
30	A	--	-	-	-	Zn(OAc) ₂	0,4	88,7	5	-	
31	A	Silice funcionalizada	(CH ₂) ₃	N	Cl	-	8,6	98,6	0	15	

Nº	Cond. de reacción	Soporte sólido / sal cuaternaria				Sal de metal	Gramos de sal de metal	Cation / metal (mol/mol)	Conv EO (1h)	Sel EC (1h)	TOF (a)*	TOF (b) *
		Grupo espaciador	Cation	Anion								
32	A	Lewatit 500 KR	N	I	-	-	-	2,1	95,7	0	4	

*TOF (a) = mol de EC producido por mol de catalizador por hora (basado en el metal, si se encuentra presente);
 TOF (b) = mol de EC producido por mol de catalizador por hora (basado en el haluro total);
 † PVP = resina de intercambio iónico débilmente básica de polivinilpiridina, en la que el grupo funcional no se encuentra cuaternizado; bromuro de hexitributifosfonio sobre poliestireno / soporte de polímero de divinilbenceno (ex-Fluka) en forma de bromuro.

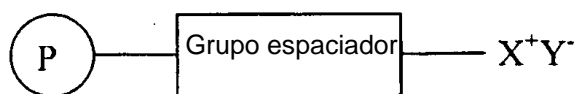
Tabla 2

Nº	Cond. de reacción	Resina de intercambio iónico			Sal de metal	Gramos de sal de metal	Cation / metal (mol/mol)	Conv EO (1h)	Sel EC (1h)	TOF (a)*	TOF (b) *
		Grupo espaciador	Cation	Anion							
5	A	Fosfonio (Fluka) [#]	P	Br	ZnBr ₂	0,17	3,7	77,9	99,8	1373	240
31	B (primer reciclado)	Fosfonio (Fluka) [#]	P	Br	ZnBr ₂	0,17	3,7	65,7	99,8	1158	202
32	B (segundo reciclado)	Fosfonio (Fluka) [#]	P	Br	ZnBr ₂	0,17	3,7	55,5	99,8	978	171
12	A	Lewatit 500 KR	N	I	ZnBr ₂	0,22	6,6	4,5	100	62	7
13	B (primer reciclado)	Lewatit 500 KR	N	I	ZnBr ₂	0,22	6,6	32,9	100	457	47
33	B (primer reciclado)	Lewatit 500 KR	N	I	ZnBr ₂	0,22	6,6	22,0	100	305	36
34	B (tercer reciclado)	Lewatit 500	N	I	ZnBr ₂	0,22	6,6	14,2	100	197	23

*TOF (a) = mol de EC producido por mol de catalizador por hora (basado en el metal); TOF (b) = mol de EC producido por mol de catalizador por hora (basado en el haluro total); # bromuro de hexitributifosfonio sobre poliestireno / soporte de polímero de divinilbenceno (ex Fluka).

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de un carbonato de alquileno, comprendiendo dicho proceso poner en contacto el correspondiente óxido de alquileno con dióxido de carbono en presencia de una sal de metal inmovilizada sobre un soporte sólido, en el que la sal de metal comprende un catión de un metal que se escoge entre el grupo formado por magnesio, calcio, cinc, cobalto, níquel, manganeso, cobre y estaño, y un anión que se escoge entre aniones de ácidos inorgánicos y orgánicos, y en el que el soporte sólido contiene un catión de amonio cuaternario, fosfonio cuaternario, arsenonio cuaternario, antimononio cuaternario o sulfonio ternario, en el que el proceso se lleva a cabo en presencia de menos que 5000 ppm de agua.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el anión del metal se escoge entre el grupo formado por haluros, acetato, laurato, nitrato y sulfato.
3. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, en el que el soporte sólido comprende una resina de intercambio iónico de estructura general:



- en el que representa la cadena principal polimérica de la resina de intercambio iónico, X⁺ representa el catión de la resina de intercambio iónico, Y⁻ representa el anión de la resina de intercambio iónico y el grupo espaciador comprende una estructura química que une la cadena principal polimérica al catión.

4. El proceso de la reivindicación 3, en el que el grupo espaciador comprende una estructura química de fórmula general $-(CH_2)_n$, en la que n es un número entero dentro del intervalo de 1 a 10, o de fórmula general $-CH_2-O-(CH_2)_n-$, en la que n es un número entero dentro del intervalo de 1 a 8.
5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el soporte sólido contiene un catión de amonio cuaternario o de fosfonio cuaternario.
6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la proporción molar de catión en el soporte sólido con respecto a sal de metal (basado en el metal) se encuentra dentro del intervalo de 20:1 a 1:20.
7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la sal de metal se encuentra presente en una cantidad dentro del intervalo de 0,0001 a 0,5 mol/mol de óxido de alquileno (basado en el metal).
8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el proceso se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 40 a 200 °C y a una presión dentro del intervalo de 100 a 5000 kPa.
9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el óxido de alquileno es óxido de etileno.
10. Un proceso para la preparación de alquilen glicol que comprende las etapas de:
- preparar un carbonato de alquileno por medio del proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9; y
 - posteriormente hidrolizar el carbonato de alquileno.