

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 232**

51 Int. Cl.:
C07D 317/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06753482 .6**
96 Fecha de presentación: **04.05.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1881973**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.01.2008**

54 Título: **Procedimiento para la producción de carbonato de vinileno**

30 Prioridad:
12.05.2005 DE 102005021964

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.11.2012

73 Titular/es:
**SALTIGO GMBH (100.0%)
BUSINESS-PARK KATZBERG
KATZBERGSTRASSE 1
40764 LANGENFELD, DE**

72 Inventor/es:
**LANGER, REINHARD;
BECKMANN, ANKE;
SCHULZE TILLING, ANDREAS;
WAGNER, PAUL;
MLECZKO, LESLAW y
BUCHHOLZ, SIGURD**

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

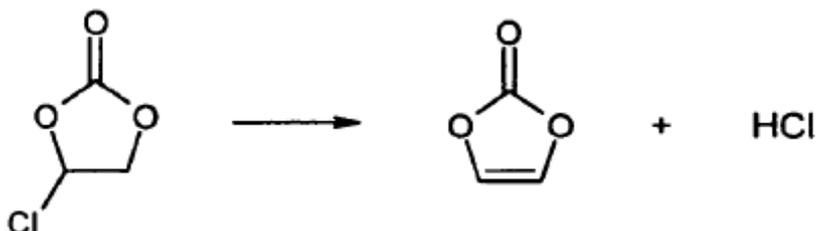
ES 2 390 232 T3

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

Procedimiento para la producción de carbonato de vinileno

La presente invención se refiere a la producción industrial de carbonato de vinileno (CV) mediante la escisión de cloruro de hidrógeno del carbonato de cloroetilenglicol (CCG) en fase gaseosa sobre catalizadores de contacto sólidos.



El carbonato de vinileno es un producto intermedio importante para la producción de productos químicos, productos farmacéuticos, agentes fitoprotectores y especialmente para polímeros, lacas y electrolitos de baterías.

El carbonato de vinileno se prepara según una metodología conocida mediante la escisión de cloruro de hidrógeno del carbonato de cloroetilenglicol mediante aminas terciarias, especialmente trietilamina.

El carbonato de cloroetilenglicol se obtiene mediante cloración radicalica de carbonato de etilenglicol mediante cloro o cloruro de sulfurilo.

Newman y Addor publicaron por primera vez esta síntesis en 1953 (JACS, 1953, pág. 1263; JACS 1955, pág. 3789).

El carbonato de etilenglicol (CE) se fotocloró mediante luz ultravioleta a 60-70 °C en masa y se purificó el CCE generado mediante destilación a vacío.

Newman y Addor consiguieron CV mediante eliminación con trietilamina en éter a ebullición, calentando la mezcla durante una noche.

Se realizó el aislamiento mediante separación por filtración del cloruro de trietilamonio y posterior destilación, que proporcionó un CV bruto con un 59 % de rendimiento, que tuvo que purificarse mediante destilación adicional.

El documento US 3.156.702 A da a conocer un proceso para la producción de carbonato de vinileno a partir de carbonato de cloroetilenglicol en fase gaseosa y catalizadores de contacto sólidos a una temperatura de 300-400 °C, pudiendo ser los catalizadores de contacto sólidos sales y óxidos de los grupos IB, IIB y VIII B del Sistema Periódico de los Elementos, es decir, por ejemplo cobre, cinc, níquel, cobalto, cadmio y hierro o sus halogenuros.

El documento JP 2000/026449 describe una eliminación en disolventes de alto punto de ebullición (P.e. 170-300 °C); se hace reaccionar explícitamente con trietilamina en carbonato de dibutilo durante 20 horas a 50 °C.

Después de la separación por filtración del cloruro de amonio y la separación por destilación de la trietilamina en exceso, se aísla el CV bruto mediante destilación simple. Para eliminar las impurezas de amina, se añade el CV sobre una columna de gel de sílice. Finalmente, se lleva a cabo una destilación fina. El contenido de cloro del CV así obtenido se indica a 29 ppm, mientras que las muestras comparativas contienen >3000 ppm. El rendimiento asciende al 56 %.

El documento DE-A 19.955.944 reivindicaba la eliminación en CE como disolvente (P.e. 243-244 °C). Se dispone el CCE en CE y se hace reaccionar durante 1,5 horas mediante la adición de trietilamina a 60 °C. Después de la separación por destilación de la trietilamina en exceso a 40 °C y la evaporación sobre un evaporador de capa fina a 100 °C, se obtiene una mezcla incolora de CV y CE con un 73 % de rendimiento. No se dan datos sobre la pureza.

Las reacciones de CCE en fase líquida sufren todas la degradación del CV, que se aborda explícitamente en el documento DE 19.955.944 A1. Por encima de 60 °C, se degrada por tanto en horas y por encima de 80 °C en minutos. Los polímeros así generados dificultan la filtración por succión de las sales y la degradación exotérmica hace problemático el aumento de escala de dichos procesos.

Johnson y Patton describen en JOC, 1960, pág. 1042, la reacción de CCE con rellenos sólidos de catalizadores de CaSO₄ en fase gaseosa a 250 °C y 6,67-8 kPa.

Los catalizadores se desactivan muy rápido y alcanzan en el mejor caso una conversión del 35-40 % con una selectividad del 40-45 %. Temperaturas mayores o menores conducen a menor conversión. Los catalizadores pueden regenerarse mediante calcinación.

El carbono activado granulado y el óxido de aluminio activado granulado proporcionan solo productos en forma gaseosa.

5 El documento DE-A 1.135.452 describe la escisión de HCl de CCE a 300-400 °C. El CCE se conduce en forma gaseosa sobre un material de soporte inerte que está recubierto con elementos de los grupos IB, IIB o VIII B del Sistema Periódico o sus sales u óxidos. Preferiblemente, se usan los cloruros de hierro, cobalto o cobre, con especial preferencia el cloruro de cadmio. Son materiales de soporte adecuados piedra pómez y silicatos con granulación de 4 a 8 mm.

Los catalizadores se procesan como rellenos estacionarios a presión normal o baja presión y a una temperatura de 270 a 450 °C, preferiblemente de 300-400 °C.

10 Se describe explícitamente el comportamiento de CdCl_2 sobre piedra pómez. El catalizador es claramente más estable con aprox. 270 horas y más selectivo con un 74 % que los catalizadores de contacto de CaSO_4 .

La carga ascendía a 0,15 kg de CCE por l de catalizador y hora y la corriente de gas inerte se encontraba entre 27 y 67 l por kg de CCE. La conversión media ascendía al 87 %.

El catalizador puede calcinarse a 500 a 700 °C con aire.

15 En el procedimiento en fase gaseosa, es insatisfactoria la baja conversión, a pesar de la baja carga, además del empleo de CdCl_2 tóxico. El material de soporte piedra pómez es muy blando y sensible mecánicamente. Es sin embargo especialmente problemático en uno de dichos procedimientos que los grandes depósitos de compuestos ricos en carbono hacen difícilmente controlable el proceso de calcinación a llevar a cabo regularmente. Es por tanto difícil y muy arriesgado un aumento de escala a nivel industrial. Igualmente, la estabilidad de dichos catalizadores durante muchos ciclos de regeneración se ignora totalmente.

20 Es por tanto objetivo de la invención la provisión de un procedimiento en fase gaseosa que proporcione mayores conversiones y selectividades y, con mayores cargas y dado el caso menor corriente de gas inerte, posibilite un manejo más seguro y sencillo de todas las condiciones operativas a nivel industrial, evitándose los metales pesados tóxicos como Cd si es posible.

25 El hecho de que desde 1953 hayan aparecido una serie de publicaciones para eliminación en química húmeda con trietilamina, pero para eliminación en fase gaseosa existen solo el artículo de Johnson y Patton de 1960 y el documento DE-A-1.135.452 de 1961, muestra además que las dificultades para la eliminación de HCl de CCE en fase gaseosa sobre catalizadores de contacto heterogéneos se clasificaban entre los especialistas como insuperables.

30 Sorprendentemente, se ha encontrado que se consiguen las propiedades de procedimiento buscadas cuando se trabaja mediante el mezclado de rellenos de catalizador agitados o con capas fluidificadas. Es especialmente adecuado como componente activo sobre material de soporte inerte el cloruro de cinc, lo que sorprende, ya que el cloruro de cinc se funde ya a 290 °C.

35 Un procedimiento para la producción de carbonato de vinileno mediante escisión de cloruro de hidrógeno del carbonato de cloroetilenglicol (CCE) en fase gaseosa sobre catalizadores de contacto sólidos se caracteriza porque la reacción se lleva a cabo a entre 300 y 600 °C en rellenos de catalizador agitados mediante mezclado eventualmente en atmósfera de gas inerte.

40 El procedimiento según la invención puede llevarse a cabo en distintos tipos de reactor, por ejemplo, reactores con rellenos de catalizador mezclados como secadores de paletas, hornos giratorios, preferiblemente con un lecho fluidificado formador de burbujas, turbulento o irradiado, lechos fluidificados con circulación interna o externa, lechos fluidificados con instalaciones móviles o fragmentadores de burbujas adicionales, reactores con agitación mecánica o adicional del lecho, por ejemplo, mediante sonido o pulsaciones/oscilaciones como, por ejemplo, sonidos o ultrasonidos. Se prefiere llevarlo a cabo en una capa fluidificada formadora de burbujas agitada.

45 Se tienen en cuenta como gases inertes eventualmente añadidos todos los gases que en las condiciones de reacción seleccionadas no reaccionan con el educto o producto, son gases inertes especialmente preferidos los gases nobles como argón, helio y neón, nitrógeno, monóxido de carbono o dióxido de carbono o compuestos halohidrogenados como HCl. Se usan preferiblemente como gases inertes gases del grupo de nitrógeno, argón, monóxido de carbono o dióxido de carbono. Es posible llevar a cabo el procedimiento según la invención con la adición de un gas inerte o una mezcla de varios gases inertes en cualquier combinación. Puede prescindirse
50 completamente también de un gas portador.

La temperatura puede variar en el intervalo de temperatura de 300 a 600 °C. El intervalo de temperatura ventajoso se encuentra a entre 350 y 500 °C. Se prefiere una temperatura de reacción de 380 a 430 °C.

Para el procedimiento según la invención, se incorporan a la cámara de reacción partículas sólidas del catalizador de contacto. Las partículas forman un lecho sólido a través del cual circula el gas alimentado. La velocidad de flujo

5 del gas alimentado puede ajustarse de modo que se fluidifique el lecho sólido y forme una capa fluidificada. El correspondiente procedimiento de operación en sí y por sí es conocido por el especialista. La velocidad de influjo del gas alimentado debe corresponder al menos a la velocidad de disgregación (velocidad de fluidificación mínima). Se entiende a este respecto como velocidad de disgregación la velocidad con la que un gas atraviesa un lecho de partículas y por debajo de la cual se mantiene el lecho sólido, es decir, por debajo de la cual las partículas del lecho permanecen mayoritariamente inmóviles. Por encima de esta velocidad, empieza la fluidificación del lecho, es decir, las partículas del lecho se mueven y forman las primeras burbujas. En la operación de una capa fluidificada formadora de burbujas, se selecciona la velocidad del gas de modo que corresponda con 1 a 50 veces la velocidad de disgregación, preferiblemente 1 a 40 veces, con especial preferencia 1 a 30 veces.

10 El catalizador de contacto sólido está compuesto por un material de soporte inerte con metales aplicados de los grupos IB, IIB o VIII B del Sistema Periódico de los Elementos, sus sales u óxidos; preferiblemente se usan cloruros, con especial preferencia cloruro de cinc.

Son adecuados como material de soporte silicatos con superficies BET menores de 10, preferiblemente menores de 1, con especial preferencia menores de 0,1 m²/g, preferiblemente vidrios porosos o rugosos.

15 Además, los catalizadores de contacto sólidos pueden estar compuestos totalmente por sales u óxidos de metales de los grupos IB, IIB o VIII B del Sistema Periódico de los Elementos sin material de soporte, es decir, puede prescindirse del soporte; preferiblemente se usan óxidos y/o cloruros.

El catalizador de contacto desactivado puede regenerarse mediante calcinación con aire o mezclas de oxígeno y gas inerte a temperaturas entre 300 y 700 °C, preferiblemente entre 400 y 600 °C.

20 Los componentes activos perdidos pueden renovarse mediante impregnación o pulverización, por ejemplo, de soluciones acuosas de las sales.

La separación de la descarga sólida finamente dividida de la corriente de gas que deja el reactor puede realizarse, por ejemplo, por un ciclón, un filtro o un lavador de gas. Se prefiere la separación por un ciclón y/o un filtro. El material separado puede reciclarse mediante una realimentación adecuada directamente al lecho o reunirse separadamente del producto.

25 A continuación, se ilustra el procedimiento según la invención mediante varios ejemplos, no entendiéndose sin embargo los ejemplos como limitación del alcance de la invención.

Ejemplos:

Ejemplo 1 (Preparación de catalizador para reactor tubular):

30 Se agitaron 2 l = 1052 g de un soporte de dióxido de silicio poroso con un tamaño de bola de entre 1 y 2 mm con 400 ml de líquido de impregnación a temperatura ambiente hasta que se absorbió todo el líquido de impregnación.

El líquido de impregnación estaba compuesto por 80 g de cloruro de cinc y agua.

A continuación, se secó el catalizador a 110 °C en cámara de secado y finalmente se calcinó a 400 °C durante 3 h.

35 El material de soporte poseía una densidad aparente de 1,06 g/ml. La porosimetría por Hg proporcionó un volumen penetrado de 524 mm³/g. Por tanto, la porosidad ascendía a aprox. el 56 %. La superficie BET, medida mediante adsorción de nitrógeno a -196 °C, era < 0,05 m²/g. La superficie específica, calculada a partir de la distribución de Hg, era de aprox. 0,4 m²/g.

40 La composición superficial, determinada mediante XPS, dada en % atómico, era: 5,2 % de Mg, 11 % de Na, 1,9 % de F, 54,6 % de O, 1,3 % de Cl y 26 % de Si. El volumen contenía 3,1 % de Mg, 11,5 % de Na, 1,1 % de F, 53,4 % de O, 2,9 % de Ca, 1 % de Cl y 27 % de Si.

Ejemplo 2 (Preparación de catalizador para reactor de lecho fluidificado):

Se trituró el soporte descrito en el ejemplo 1 en un tamiz Frewitt y se separó la fracción de 0,315-0,16 mm con una máquina de tamizado analítico.

45 Se agitaron 1250 ml = 1029 g con 597 ml de líquido de impregnación compuesto por 50 g de cloruro de cinc y agua a temperatura ambiente, hasta que se empapó todo el líquido de impregnación.

A continuación, se secó durante 24 h a 110 °C y 20 kPa.

Ejemplo 3 (Ensayo en lecho fluidificado):

Se representa el aparato en la Fig. 1.

Para la práctica del ensayo, se usó un reactor de vidrio de cuarzo (R1) que tiene un diámetro interno de 50 mm y una altura de 700 mm. En el reactor, se encontraba un agitador de palas fijado centralmente con palas fijadas alternadas a una altura de 150 mm. Se selló el agitador mediante un prensaestopas frente a la atmósfera. Se puso y se mantuvo la capa fluidificada a temperatura ambiente externamente mediante calentamiento eléctrico. Se introdujo en el reactor una corriente de carbonato de cloroetilenglicol, que se generó en un evaporador conectado previamente (W1) mediante adición suave por una bomba a una corriente de nitrógeno. El gas saliente del reactor se condensó mediante enfriamiento y se analizaron por cromatografía de gases las muestras tomadas cada 30 minutos del recipiente colector (B1). Se lavó exento de HCl el gas de escape con la ayuda de un lavador alcalino (B2). Se añadió el educto carbonato de cloroetilenglicol a aprox. 4 g/min. Adicionalmente, se añadió al reactor una corriente de gas inerte a 2,5 l/min. En el reactor, se encontraban 180 g de un catalizador impregnado con ZnCl₂, preparado tal como se describe en el ejemplo 2 anteriormente citado. El tamaño medio de partícula determinado mediante difracción láser ascendía a 126 µm. Se observó en primer un lugar una conversión completa. Los componentes secundarios detectados por cromatografía de gases eran esencialmente ácido acético y cloracetaldehído, el producto principal era CV. La reacción era estable durante muchas horas y decrecía después lentamente a causa de la carbonización del catalizador. Se indica en la siguiente Tabla 1 el desarrollo de la conversión y las selectividades de los productos secundarios.

Tabla 1: Desarrollo de la conversión y selectividad de los productos secundarios

Tiempo, h	Conversión, %	S (ácido acético), %	S (cloracetaldehído), %
0,5	99,9	1,5	2,7
1	100,0	0,3	4,6
1,5	100,0	0,2	4,8
2	99,9	0,2	6,8
2,5	99,9	0,2	7,0
3	99,9	0,3	6,4
3,5	99,7	0,3	6,9
4	99,6	0,2	7,2
4,5	99,4	0,1	9,3
5	98,9	0,1	11,8
5,5	98,5	0,1	12,2
6	98,1	0,1	12,3
6,5	97,3	0,2	13,0

La actividad catalítica podría reconstituirse mediante calcinación con aire. Debido al mezclado intenso en la capa fluidificada, no se formaban en este sentido puntos calientes, que son conocidos por el especialista como un gran problema en la regeneración termooxidativa de catalizadores carbonizados. Los saltos de temperatura pueden alcanzar fácilmente en este sentido más de 100 °C y dañar reactor y catalizador. Mediante el procedimiento de reacción seleccionado, pueden evitarse estos fuertes sobrecalentamientos locales. En la regeneración con ayuda de aire, se calentó el lecho proporcionado solo moderadamente como máximo a aprox. 25 °C.

Los rendimientos medios de CV referidos al CCE usado ascienden a aprox. el 80 % d.t.

Ejemplo comparativo (reactor tubular, lecho sólido)

La configuración del ensayo correspondía a la esquematizada en la Fig. 1, con la diferencia de que el reactor de lecho fluidificado se sustituía por un reactor tubular con un relleno de catalizador estacionario. El reactor tubular era de aprox. 2 m de longitud, termostatzado eléctricamente y tenía un diámetro interno de 40 mm. Se rellenaron 2300 ml = 1180 g de catalizador, preparado tal como se describe en el ejemplo 1. El relleno de catalizador tenía una altura de aprox. 183 cm.

A lo largo del eje del relleno, se fijaron 6 termoelementos que posibilitan el seguimiento de la temperatura interna.

Se calentó el reactor a 400 °C con una corriente de nitrógeno y se inició la dosificación de CCE al evaporador.

ES 2 390 232 T3

Se cargó el catalizador con 1000 g de CCE por hora, evaporado en una corriente de nitrógeno de 50-60 NI/h.

Tabla 2: Desarrollo de la conversión y selectividad de los productos secundarios

Tiempo, h	Conversión, %	S (ácido acético), %	S (cloracetaldehído), %
2	100,0	0,1	10,3
10	100,0	0,1	16,0
20	99,9	0,2	17,8
30	99,8	0,2	16,8
50	99,2	0,2	17,3

- 5 El desarrollo de la temperatura en el reactor tubular y la reducción de la conversión después de 50 horas muestran que el relleno de catalizador debía regenerarse.
- En este momento, se obtenía CV con un rendimiento medio del 69 % d.t.
- Para la regeneración, se detuvo la dosificación de educto y se condujo una mezcla de gases de 30 NI de aire y 60 NI de nitrógeno por hora sobre el catalizador de contacto. Después de 3 horas de separación, se elevó la cantidad de aire a 60 NI.
- 10 Después de 50 minutos, se elevó repentinamente la temperatura del catalizador en el penúltimo termosensor de 400 a 480 °C con tendencia creciente, por lo que se interrumpió brevemente la alimentación de aire, y después de normalizarse la temperatura del catalizador, se ajustó la cantidad de aire de nuevo a 30 NI/h.
- Después de otras 13 h de separación, se elevó de nuevo la cantidad de aire a 60 NI/h, por lo que después de un corto periodo se advirtió en la parte frontal del relleno de catalizador, en el 3^{er} sitio de medida, un punto caliente a 511 °C.
- 15 Se volvió a interrumpir la alimentación de aire brevemente y se siguió calcinando entonces durante 4 h a 30 y durante 9 h a 40 NI de aire. Repentinamente, se formó en el 2^o punto de medida un punto caliente que impidió un aumento adicional de la temperatura mediante la detención del aire.
- Después de otras 9 h a 30 NI/h, se ajustó a 40 NI/h por la suposición de que la parte predominante de los depósitos estaba ya calcinada, y se detuvo la corriente de nitrógeno adicional.
- 20 Después de 2,5 h de calcinación en corriente de aire puro, se formó repentinamente en el 1^o sitio de medida de temperatura un punto caliente a 711 °C, que se inactivó mediante el ajuste inmediato a nitrógeno puro.
- Se calcinó el catalizador otras 3 horas con observación intensiva con 200 NI de aire. Se circuló entonces de nuevo, como se describe anteriormente, CEE en una corriente de nitrógeno caliente sobre el catalizador de contacto.
- 25 La duración total de la regeneración ascendía a 45 horas.
- El catalizador mostró de nuevo la antigua actividad, en los siguientes ciclos se calcinó ya después de 24 h, por tanto no se depositan tantos depósitos ricos en carbono sobre el catalizador.
- Se elevó la corriente de nitrógeno para regeneración de 1 a 10 veces.
- 30 El comportamiento de calcinación era claramente más estable mediante estas medidas, pero un aumento de escala a nivel industrial parece arriesgado.
- El catalizador operó así 15 ciclos con aprox. 332 h de tiempo de producción y 181 h de tiempo de regeneración.
- El rendimiento medio de CV para todo el proceso era establemente de un 69 % d.t.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la producción de carbonato de vinileno mediante escisión de cloruro de hidrógeno a partir de carbonato de cloroetilenglicol (CCE) en fase gaseosa sobre catalizadores de contacto sólidos, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a entre 300 y 600 °C en catalizadores de contacto fluidificados en un lecho fluidificado dado el caso en atmósfera de gas inerte, estando compuestos los rellenos de catalizador por un material de soporte inerte con metales aplicados de los grupos IB o IIB o del grupo VIII B del Sistema Periódico de los Elementos, o estando compuestos los rellenos de catalizador totalmente por sales u óxidos de los metales de los grupos IB, IIB o VIII B del Sistema Periódico de los Elementos.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a entre 350 y 500 °C.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el gas inerte es un gas del grupo de helio, argón, neón, nitrógeno, monóxido de carbono o dióxido de carbono.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los rellenos de catalizador están compuestos por cloruros de los metales de los grupos IB y IIB o del grupo VIII B del Sistema Periódico de los Elementos.
- 15 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los rellenos de catalizador están compuestos por óxido de cinc y/o cloruro de cinc o por un material de soporte inerte con óxido de cinc y/o cloruro de cinc aplicados.

Fig. 1

