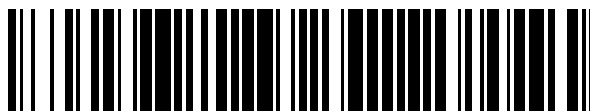


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 307**

51 Int. Cl.:

**C07C 68/06** (2006.01)

**C07C 69/96** (2006.01)

**C07C 29/12** (2006.01)

**C07C 31/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2008 E 08708011 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012 EP 2121565**

54 Título: **Proceso para la preparación de un alcanodiol y un carbonato de dialquilo**

30 Prioridad:

**23.01.2007 EP 07100971**

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

**15.03.2013**

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH  
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)  
CAREL VAN BYLANDTLAAN 30  
2596 HR DEN HAAG, NL**

72 Inventor/es:

**NISBET, TIMOTHY MICHAEL;  
VAPORCIYAN, GARO GARBIS;  
VROUWENVELDER, CORNELIS LEONARDO  
MARIA y  
WOOD, PAUL**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 398 307 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 un alcanodiol y un carbonato de dialquilo

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un alcanodiol y un carbonato de dialquilo. Más particularmente, la invención se refiere a un proceso para la preparación de dichos compuestos desde un carbonato de alquileno y un alcohol.

Dicho proceso se conoce de p.ej. el documento US-A 5.359.118 y del documento EP-A-0560812. Este documento divulga un proceso en el cual se preparan carbonatos de dialquilos ( $C_1-C_4$ ) se preparan mediante transesterificación de un carbonato de alquileno con un alcohol  $C_1-C_4$ . A este respecto, la materia prima carbonato de alquileno y un alcohol se reaccionan en contracorriente en una la columna con ayuda de un catalizador. El catalizador es normalmente homogéneo, aunque se sugiere también el uso de un catalizador heterogéneo. El carbonato de alquileno se introduce en la parte superior de la columna y se gotea hacia abajo desde arriba. La materia prima de alcohol que comprende un alcohol puro y una corriente, que comprende el alcohol y también el carbonato de dialquilo, se alimenta dentro de la columna por la parte baja. El alcohol fluye hacia arriba y reacciona en contracorriente con el carbonato de alquileno para obtener carbonato de dialquilo con alcohol sin reaccionar como efluente superior y el alcanodiol sin ningún alcohol arrastrado como efluente inferior. El efluente superior se somete a destilación para producir una corriente rica en alcohol que comprende el alcohol y cantidades menores del carbonato de dialquilo. Esta corriente se alimenta a la columna como parte de la materia prima de alcohol. La corriente inferior se trata convirtiéndose en una corriente de alquileglicol y un concentrado que contiene catalizador.

El proceso divulga la formación de subproductos que hierven a temperatura elevada, como los poliglicoles. En el proceso conocido estos subproductos que hierven a temperatura elevada están contenidos en el concentrado que contiene catalizador. Parte del concentrado se recicla a la transesterificación, mientras otra parte se descarta.

Aunque el proceso conocido divulga la formación de poliglicoles, no aborda el problema de la eliminación de dichos poliglicoles, en particular de los diglicoles. Adicionalmente, el documento de la técnico anterior no confirma que poliglicoles pueden estar presente en la materia prima de carbonato de alquileno. Por otra parte, el proceso conocido supone que el carbonato de alquileno no abandona el reactor sin convertirse. En la práctica, la transesterificación a carbonato de dialquilo no será del 100%. Además, el producto inferior del proceso conocido no solo contendrá poliglicoles, como se sugiere en el documento US-A 5.359.118, sino también algo de carbonato de alquileno sin convertir. A la vista de sus puntos de ebullición es muy difícil separar los poliglicoles, en particular, dialquileglicoles de los correspondientes carbonatos de alquileno. Esto no se ha confirmado en el proceso de acuerdo con el documento US-A 5.359.118.

Se ha encontrado ahora que la acumulación de subproductos que hierven a temperatura elevada se puede prevenir sometiendo a una parte de la corriente que contiene carbonato de alquileno y poliglicoles a un paso de hidrólisis, con lo cual se obtiene alquileglicol, el cual es un compuesto valioso.

En consecuencia, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de un alcanodiol y un carbonato de dialquilo que comprende:

- (a) hacer reaccionar una materia prima de carbonato de alquileno y un alcohol en una zona de reacción bajo condiciones de transesterificación para obtener una mezcla de producto de carbonato de dialquilo, alcohol sin convertir, el alcanodiol, y carbonato de alquileno sin convertir;
- (b) separar carbonato de dialquilo y el alcohol de la mezcla de producto para obtener una corriente de producto inferior que contiene alcanodiol y carbonato de alquileno sin convertir;
- (c) recuperar el carbonato de dialquilo; y
- (d) separar el alcanodiol de la corriente de producto inferior para dejar una corriente de recirculación que comprende carbonato de alquileno sin convertir, en donde la corriente de recirculación que comprende carbonato de alquileno sin convertir se separa en al menos dos porciones, y al menos una porción se recicla a la zona de reacción y la otra porción se somete a hidrólisis para proporcionar alcanodiol y dióxido de carbono.

El presente proceso supone la ventaja de que parte del carbonato de alquileno en la corriente de recirculación se somete a la transesterificación de nuevo, de modo que se pueden convertir en el carbonato de dialquilo objetivo.

Además, el carbonato de alquileno en la porción que se somete a hidrólisis no se pierde completamente, pues se convierte en dióxido de carbono y alcanodiol de manera que se obtenga al menos uno de los productos objetivo. Además, el proceso previene la formación de poliglicoles que se pueden presentar en la corriente de recirculación, en el sistema reaccionante. Por otra parte, cualquier poliglicol que se presente en la porción de la corriente de recirculación que se somete a hidrólisis estará contenido en una corriente que comprende poliglicoles y alcanodiol y no carbonato de alquileno. Por lo tanto, es relativamente fácil separar los poliglicoles de esta mezcla, en contraste con la separación de poliglicoles de una mezcla que también comprende carbonato de alquileno. En las mezcla posteriores, la separación es muy difícil.

La figura representa un esquema de flujo para el proceso de acuerdo a la presente invención.

La zona de reacción en la presente invención puede ser una zona de destilación reactiva, como se describe en el documento US-A 5.359.118. Esto supondrá que la reacción se llevara a cabo en contracorriente. La reacción de transesterificación se conduce ventajosamente en una columna equipada con internos, como una columna de destilación. Por lo tanto, puede contener casquetes de burbujeo, bandejas de tamiz, o anillos Raschig. El técnico se dará cuenta que es posible diferentes tipos de empaquetamiento y configuraciones de las bandejas. Las columnas apropiadas se han descrito en, p.ej., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª ed. Vol. B4, pp 321 ff, 1992. El carbonato de alquileo será alimentado por la parte superior de dicha columna y fluirá hacia abajo. El carbonato de alquileo generalmente tendrá un punto de ebullición superior al alcohol. En el caso de carbonato de propileno y etileno los puntos de ebullición atmosféricos están por encima de 240 °C. El carbonato de alquileo fluirá hacia abajo a través de las bandejas o anillos y entrará en contacto con el alcohol que fluye hacia arriba.

En una realización preferida la reacción se conduce en el sentido de la corriente. Una forma apropiada de operar es llevar a cabo la reacción de una manera en flujo de goteo donde las partes reactivas en fase de vapor y la parte en fase líquida gotea hacia abajo sobre un catalizador heterogéneo. Una manera más preferida de operar el proceso de la presente invención es en un reactor lleno de líquido. Una zona de reacción apropiada de este tipo es una zona de reacción tipo tubo donde la reacción se conduce en flujo de pistón.

Esto permitirá a la reacción llegar a prácticamente la finalización. Una posibilidad adicional es conducir la reacción en un reactor de tanque agitado continuamente (CSTR, del inglés "Continuously Stirred Tank Reactor").

En el caso más reciente caso el efluente del CSTR se somete preferiblemente a una reacción posterior en un reactor de flujo de pistón para que la reacción transcurre prácticamente hasta la finalización.

El proceso de la presente invención incluye la transesterificación de un carbonato de alquileo con un alcohol. Esta reacción de transesterificación se conoce, como es evidente en el documento US-A 5.359.118. Los materiales de inicio de la transesterificación se seleccionan preferentemente de carbonato de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Mas preferiblemente los materiales de inicio son carbonato de etileno o carbonato de propileno y metanol, etanol o isopropanol.

Las condiciones de transesterificación incluyen apropiadamente la presencia de un catalizador. Catalizadores homogéneos apropiado se han descrito en el documento US-A 5.359.118 e incluyen hidruros, óxidos, hidróxidos, alcoholatos, amidas, o sales de metales alcalinos, p.ej., litio, sodio, potasio, rubidio y cesio. Los catalizadores preferidos son hidróxidos o alcoholatos de potasio o sodio. Es ventajoso usar el alcoholato del alcohol que se usa como materia prima. Dicho alcoholato se puede añadir como tal o se forma in situ.

Otros catalizadores apropiados son sales de metales alcalinos, como los acetatos, propionatos, butiratos, o carbonatos.

Otros catalizadores apropiados se describen en el documento US-A 5.359.118 y las referencias que en él se mencionan, como el documento EP-A 274 953, el documento US-A 3.803.201, el documento EP-A 1082, y el documento EP-A 180 387.

Como se indica en el documento US-A 5.359.118, también es posible emplear catalizadores heterogéneos. En este proceso se prefiere el uso de catalizadores heterogéneos en la reacción de transesterificación. Catalizadores heterogéneos apropiados incluyen resinas de intercambio iónico que contienen grupos funcionales. Grupos funcionales apropiados incluyen grupos amino terciarios y grupos de amonio cuaternario, y también grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico. Otros catalizadores apropiados incluyen silicatos alcalinos y alcalinotérreos. Catalizadores apropiados se han expuesto en el documento US-A 4.062.884 y en el documento US-A 4.691.041.

Preferiblemente, el catalizador heterogéneo se selecciona entre resinas de intercambio iónico que comprenden una matriz de poliestireno y grupos funcionales aminos terciarios. Un ejemplo es Amberlyst A-21 (ex Rohm & Haas) que comprende una matriz de poliestireno en donde se han unido grupos N,N-dimetilamino. Ocho clases de catalizadores de transesterificación, que incluyen resinas de intercambio iónico con grupos amino terciarios y amonio cuaternario, se exponen en J F Knifton et al., J. Mol. Catal, 67 (1991) 389ff.

Las condiciones de la transesterificación se conocen en la técnica y adecuadamente incluyen una temperatura de 40 a 200°C, y una presión desde 50 a 5000 kPa (0,5 a 50 bares). Cuando el alcohol es metanol, la presión se prefiere cercana a la atmosférica. La temperatura depende de la materia prima alcohol y de la presión usada, y el reactor usado. En el modo contracorriente la temperatura se mantiene de tal manera que es próxima y superior al punto de ebullición del alcohol, p.ej. hasta 5°C por encima del punto de ebullición. En el caso del metanol y presión atmosférica, la temperatura es próxima y superior a 65°C, por ejemplo entre 65 y 70°C. En el caso de operación en el sentido de la corriente el alcohol puede seguir líquido. En operación en el sentido de la corriente, los intervalos de presión adecuados son desde 0,5 a 50 bares, preferiblemente de 2 a 20 bares, y la temperatura desde 40 a 200°C, preferiblemente desde 80 a 160°C.

Cuando el catalizador de transesterificación es homogéneo como un alcoholato de un metal alcalino, y cuando se emplea una destilación reactiva, el catalizador homogéneo, se puede introducir en la parte superior de la zona de reacción. La materia prima de alcohol se introduce luego en un punto más bajo. La materia prima puede ser

completamente vaporosa. De todas formas, es también posible introducir la materia prima en la columna parcialmente en fase líquida. Se cree que la fase líquida asegura una mayor concentración de alcohol en la parte baja de la columna con un efecto beneficioso en el total de la transesterificación. Se distribuye sobre la anchura de la columna vía la entrada y los internos de la columna. La relación entre la parte vapor y líquida de la materia prima de alcohol se puede variar entre amplios intervalos. La relación en peso vapor/líquido es apropiadamente de 1:1 a 10:1 peso/peso.

Cuando un lecho catalítico heterogéneo se está usando y se emplea una destilación reactiva, el carbonato de alquileo se introduce apropiadamente por encima del lecho catalítico y el alcohol por debajo del lecho catalítico. Cuando se está empleando un reactor que opera a en el sentido de la corriente los reactivos se pueden premezclar o introducir por separado en la corriente superior del reactor del lecho catalítico. El experto en la técnica sabrá que la transesterificación es una reacción en equilibrio. Por lo tanto, puede emplear apropiadamente un exceso de alcohol. La relación molar entre alcohol y carbonato de alquileo es apropiadamente desde 1,01:1 hasta 25:1, preferiblemente desde 2:1 hasta 15:1, más preferiblemente desde 3:1 hasta 7:1. La cantidad de catalizador evidentemente puede ser mucho más pequeña. En el caso de la utilización de un catalizador homogéneo cantidades apropiadas dichos catalizadores incluyen desde 0,1 a 5,0 % en peso basado en carbonato de alquileo, preferiblemente desde 0,2 a 2 % en peso. La velocidad espacial horaria en peso puede variar apropiadamente entre 0,1 hasta 100 kg/kg.h.

De la zona de reacción se abstrae una mezcla de carbonato de dialquilo, alcohol sin convertir, alcanodiol y carbonato de alquileo sin convertir. En el caso de un proceso a contracorriente, como la destilación reactiva, se abstrae una primera mezcla de alcohol y carbonato de dialquilo en la parte superior de la columna de destilación reactiva, y una segunda mezcla en la parte baja que comprende carbonato de alquileo sin convertir y alcanodiol. En el caso de una operación en el sentido de la corriente se obtiene una mezcla de producto que comprende los cuatro componentes mencionados previamente.

Cuando la transesterificación se lleva a cabo en una zona de destilación reactiva, el alcohol sin convertir y el carbonato de dialquilo juntos se separan conjuntamente en la zona de destilación reactiva por la parte superior de la columna de destilación reactiva. El alcanodiol y el carbonato de alquileo sin convertir se abstraen por la parte más baja de la columna de destilación reactiva. En otra realización se abstraen los cuatro compuestos simultáneamente. En una realización el alcohol sin convertir y el carbonato de dialquilo se separan mediante destilación en una única fracción. Las condiciones apropiadas de destilación son una presión desde 0,1 a 1,0 bar y una temperatura desde 40 a 300°C. Esto da la separación de una fracción superior que comprende alcohol sin convertir y carbonato de dialquilo y una fracción en la parte baja que comprende carbonato de alquileo sin convertir y alcanodiol. Se prefiere someter la fracción superior a otra destilación para separar el carbonato de dialquilo del alcohol sin convertir. Dicha destilación se podrá lograr apropiadamente a presiones que varían entre presiones por debajo de la atmosférica a presiones superiores a la atmosférica. Adecuadamente las presiones apropiadas pueden variar entre 0,1 y 45 bares. Las temperaturas pueden variar de acuerdo con la presión elegida. La temperatura puede ser desde 35 a 300°C. Más preferiblemente, las condiciones en la destilación incluyen una presión que va desde 0,1 a 0,5 bares y una temperatura que va desde 35 a 150°C. Cuando el carbonato de dialquilo y el alcohol forman un azeótropo puede ser beneficioso el uso de una destilación extractiva, usando un agente de extracción para facilitar la separación entre el carbonato de dialquilo y el alcohol. El agente de extracción se puede seleccionar entre muchos compuestos, en particular alcoholes como el fenol, o anisol. Sin embargo, se prefiere usar un carbonato de alquileo como extractor. Lo más ventajoso es obtener la separación en presencia del carbonato de alquileo que se está usando como material de partida para el eventual alcanodiol.

En otra realización la corriente de producto se somete a destilación de tal manera que principalmente alcohol sin convertir se separa como fracción superior. Dicha destilación se puede llevar a cabo apropiadamente a una presión de 0,1 a 45 bares. Las temperaturas pueden variar de acuerdo con la presión seleccionada. La temperatura puede ser de 35 a 300°C. Más preferiblemente, la presión es de 0,5 a 1,5 bares y la temperatura varía de 60 a 200°C. En una posterior destilación, los compuestos restantes se pueden separar en carbonato de dialquilo como fracción superior y una fracción inferior que comprende alcanodiol y carbonato de alquileo sin convertir. Las condiciones para esta destilación incluyen ventajosamente una presión de 0,1 a 0,5 bares y una temperatura de 60 a 190°C.

El carbonato de dialquilo recuperado en las realizaciones se puede purificar después opcionalmente. Esta purificación posterior puede comprender una etapa posterior de destilación o una etapa de intercambio iónico, como se describe en el documento US-A 5.455.368.

En ambas realizaciones, a contracorriente y en el sentido de la corriente, el producto de la parte inferior que se obtiene comprende alcanodiol y carbonato de alquileo sin convertir. Para separar alcanodiol de esta corriente inferior se somete a la corriente inferior preferiblemente a un paso posterior de destilación, apropiadamente a una presión desde 0,01 a 0,4 bares y una temperatura de 100 a 200°C. Esta destilación logra una separación de alcanodiol y una corriente de recirculación que comprende carbonato de alquileo sin reaccionar. El alcanodiol recuperado, recuperado como fracción superior en esta destilación puede comprender otros compuestos, como carbonato de alquileo sin convertir dependiendo de la definición del corte de separación.

La corriente de recirculación se separa al menos en dos partes, siendo dos normalmente suficientes. Al menos una parte es recirculada a la zona de reacción de tal modo que permita la posterior reacción de cualquier carbonato de alquileno sin convertir. Otra parte se somete a una hidrólisis para así prevenir la formación de subproductos pesados en el proceso como poliglicoles, y al mismo tiempo formar alcanodiol que se puede recuperar como producto.

5 Opcionalmente, la corriente se puede dividir en tres o mas partes, las partes adicionales se purgan del proceso. Se entenderá que en general la corriente de purga será tan pequeña como sea factible, y preferiblemente, no se usará corriente de purga se usará en el proceso.

La relación de peso entre las dos partes la puede seleccionar el experto para llegar al efecto optimo. Es ventajoso dividir la corriente de recirculación de tal forma que la relación de peso entre la parte del reflujo y la parte que se somete a hidrólisis sea desde 0,1:1 a 200:1, preferiblemente desde 10:1 a 150:1, mas preferiblemente desde 20:1 a 100:1. Esto permitirá prevenir eficientemente la formación de compuestos pesados y dar un uso adicional satisfactorio al carbonato de alquileno sin convertir.

10

La hidrólisis del carbonato de alquileno con agua se conoce en la técnica. Se hacen referencias en, p.ej., el documento US-A 5.847.189. La hidrólisis tiene lugar normalmente en la presencia de un catalizador. El catalizador puede ser un catalizador homogéneo, por ejemplo un ácido mineral como es el ácido nítrico, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, compuestos básicos, como hidróxido de un metal alcalino o hidróxidos de metales alcalinotérreos o carbonatos, aminas terciarias, como la trietil-amina, tributil-amina, trihexil-amina o bencil-dietil-amina, sales de fosfonio o de amonio cuaternario, alcanolatos de metales alcalinos, y otros catalizadores como los mencionados en el documento US-A 5.847.189. Alternativamente, el catalizador es heterogéneo. Se dan ejemplos en el documento

15 WO 2004/085375, e incluye alúmina, sílice-alúmina, sílice-magnesia, silicato de galio, zeolitas, zeolitas de intercambio metálico, zeolitas de intercambio de amonio, óxido de zinc o hidróxido de zinc sobre un soporte, óxido de lantano sobre un soporte, una mezcla de óxidos de aluminio y magnesio o hidróxidos y resinas de intercambio iónico. Preferiblemente, el catalizador se selecciona del grupo que consiste en una mezcla de óxidos de aluminio y magnesio como se revela en el documento US-B 6.953.864, catalizadores de zinc soportados como se describe en el documento US-B 6.835.858, y lantano soportado en un portador, como se elabora en el documento US-B

20 6.768.020. Más preferiblemente, el catalizador se selecciona del grupo que consiste en hidróxidos de metal alcalino metales alcalinotérreos y carbonatos. Los más preferibles son carbonatos de sodio y potasio.

La hidrólisis se prefiere llevar a cabo a una temperatura que varia desde 50 a 300°C, más preferiblemente desde 100 a 200°C. La presión puede variar ampliamente.

La presión apropiada es desde 0,5 a 100 bares, mas preferiblemente desde 1 a 50, lo más preferiblemente desde 1 a 30 bares.

30

En una realización alternativa la hidrólisis se lleva a cabo en una destilación reactiva. En esta realización se alimenta agua por la parte baja de una unidad de hidrólisis. La parte de la corriente de recirculación que comprende carbonato de alquileno sin convertir se pasa a la unidad de hidrólisis mediante una entrada por la parte superior del mismo. Si se usa un catalizador homogéneo también se alimenta por la parte superior de la unidad de hidrólisis, preferiblemente junto con la corriente que contiene carbonato de alquileno. El contacto entre los reactivos se da después en las bandejas, anillos Raschig y/o otros tipos de empaquetamiento que se provean en la unidad de hidrólisis. Cuando la unidad de hidrólisis contenga un lecho de catalizador heterogéneo el contacto entre el agua y el carbonato de alquileno se da en dicho lecho. El agua se vaporiza y el vapor de agua fluye hacia arriba en la unidad de hidrólisis. El carbonato de alquileno fluye hacia abajo en forma líquida y se pone en contacto en el empaquetamiento de la unidad de hidrólisis o mediante el lecho catalítico con el vapor de agua. El resultado de la reacción es alcanodiol y dióxido de carbono. El dióxido de carbono y cualquier vapor de agua que no ha reaccionado se retira de la unidad por la parte superior de la unidad de hidrólisis. El alcanodiol y cualquier otro material de alta volatilidad, que incluyen poliglicoles, carbonato de alquileno sin reaccionar, si hay, y el catalizador, si esta presente, se descarga por la parte inferior de la unidad.

35

40

45

Las condiciones en esta realización preferida son una temperatura que varia desde 120 a 300°C y una presión desde 0,1 a 25 bares.

Dependiendo de la efectividad de la separación de la corriente inferior que comprende alcanodiol y carbonato de alquileno sin convertir, la corriente de producto de alcanodiol puede comprender pequeñas cantidades de carbonato de alquileno. Dichas cantidades pueden variar desde 0 a 10 % en peso, basado en el peso total de alcanodiol y carbonato de alquileno. Es ventajoso someter esta corriente a hidrólisis de tal modo que se convierte el carbonato de alquileno sin convertir en alcanodiol, de esta forma se incrementa el rendimiento en alcanodiol. Mas preferiblemente el alcanodiol recuperado de la corriente inferior y una parte de la corriente de recirculación se someten a la misma hidrólisis en la misma unidad de hidrólisis.

50

El dióxido de carbono que se produce en la unidad de hidrólisis se puede descargar. Sin embargo, desde un punto de vista económico y también medioambiental dicha descarga es indeseada. Preferiblemente el dióxido de carbono se reutiliza. Como el carbonato de alquileno se prepara desde óxido de alquileno y dióxido de carbono se prefiere usar dióxido de carbono en la preparación de carbonato de alquileno, más preferiblemente en la preparación de carbonato de alquileno que esta siendo usado en el proceso de la presente invención. Se conoce la preparación de

55

carbonato de alquileo desde dióxido de carbono y óxido de alquileo. La preparación se lleva a cabo en la presencia de un catalizador. Catalizadores apropiados incluyen haluros de tetraalquilfosfonio, como se revela, p.ej., en el documento WO-A 2005/003113. Un ejemplo excelente es el bromuro de tetrabutilfosfonio. El uso de haluros de amonio como catalizadores en dicha preparación se ha revelado en el documento US-A 6.156.160. Ejemplos incluyen bromuro de tetrametilamonio, bromuro de tetraetilamonio y bromuro de bencil trietilamonio.

El alcanodiol que se recupera de la hidrólisis se fracciona ventajosamente para obtener una corriente de alcanodiol purificada y una corriente inferior que comprende poliglicoles, catalizador, si esta presente, y otros contaminantes de alta volatilidad. Cuando el alcanodiol que se separa desde la corriente inferior que comprende carbonato de alquileo sin reaccionar se combina con la parte relevante de la corriente de recirculación y se pasa a la hidrólisis el resultado es una corriente de alcanodiol purificada como producto.

El proceso de la presente invención se puede emplear para una variedad de materias primas. El proceso se ajusta excelentemente a la preparación de etilenglicol (1,2-etanodiol), propilenglicol (1,2-propanodiol), carbonato de dimetilo y/o carbonato de dietilo y/o carbonato de diisopropilo. El proceso se usa más ventajosamente para la producción de etilenglicol o propilenglicol y carbonato de dietilo o carbonato de diisopropilo desde carbonato de etileno o carbonato de propileno y etanol o isopropanol.

En la figura se muestra un diagrama de flujo para el proceso acuerdo a la presente invención. Aunque el proceso se describirá para etanol como alcohol apropiado y carbonato de etileno como carbonato de alquileo el experto entenderá que otros alcoholes y carbonato de alquileo se pueden usar de forma similar.

El etanol se pasa por una línea 1 a un reactor 2. El reactor 2 puede ser apropiadamente un reactor de flujo de pistón. Mediante una línea 3 el carbonato de etileno se alimenta también al reactor 2. Un catalizador de transesterificación puede estar presente o se puede alimentar continuamente al reactor. El catalizador se puede mezclar con uno de los reactivos o alimentarse al reactor mediante una línea separada (no se muestra). Un producto que comprende una mezcla de carbonato de dietilo, etanol sin convertir, etilenglicol y carbonato de etileno sin convertir se retira del reactor 2 mediante una línea 4. A través de la línea 4 la mezcla se pasa a una columna de destilación 5 donde el producto se separa en una fracción superior que comprende carbonato de dietilo y etanol que se separa mediante una línea 6, y una fracción inferior que comprende etilenglicol y carbonato de etileno que se separa por una línea 7. La mezcla que comprende carbonato de dietilo y etanol en la línea 6 se pasa a una columna de destilación 8, donde la mezcla se separa en etanol y carbonato de dietilo. El carbonato de dietilo se descarga mediante la línea 9 y se recupera como producto, tras una purificación posterior opcional. El etanol se recupera mediante una línea 10 y mediante la línea 1 se recircula al reactor 2.

La corriente inferior en la línea 7 se somete a destilación en una columna de destilación 11. En la columna de destilación 11, un producto superior que comprende etilenglicol contaminado con algo de carbonato de etileno se recupera por la línea 12. El producto inferior de la columna de destilación 11 retirado mediante la línea 13 comprende polietilenglicol, en particular dietilenglicol, y carbonato de etileno. La corriente de la línea 13 se separa. Una parte se recircula al reactor 2 mediante una línea 14 y la línea 3. Una segunda parte se retira mediante una línea 15 y se combina con el producto superior de la columna de destilación 11 que comprende etilenglicol contaminado con algo de carbonato de etileno en la línea 12. Mediante una línea 16 se alimenta agua a un reactor 17, en el cual también se introducen las fracciones combinadas de las líneas 12 y 15 en un reactor de hidrólisis 17.

El reactor 17 se muestra como un reactor continuo de tanque agitado (CSTR), pero el experto puede usar también una columna reactiva de destilación. En el caso de un CSTR el producto se retira preferiblemente mediante una línea 18 y se pase a un reactor de flujo de pistón, indicado en la Figura como 19 que permite que la reacción se complete. Mediante una línea 20 el producto eventual de la hidrólisis en los reactores 17 y 19 se envía a la columna de destilación 21. Mediante una línea 22 el agua y el dióxido de carbono se retiran como fracción superior. La fracción inferior, que comprende etilenglicol y poliglicoles se pasa mediante una línea 23 a una posterior columna de destilación 24. El producto inferior, que comprende los poliglicoles pesados se descarga mediante una línea 25. El producto superior que comprende etilenglicol se retira y se recupera mediante una línea 26.

**REIVINDICACIONES**

1. Proceso para la preparación de un alcanodiol y un carbonato de dialquilo que comprende:
  - 5 (a) hacer reaccionar una materia prima de carbonato de alquileno y un alcohol en una zona de reacción bajo condiciones de transesterificación para obtener una mezcla de producto de carbonato de dialquilo, alcohol sin convertir, el alcanodiol, y carbonato de alquileno sin convertir;
  - (b) separar carbonato de dialquilo y el alcohol de la mezcla de producto para obtener una corriente de producto inferior que contiene alcanodiol y carbonato de alquileno sin convertir;
  - 10 (c) recuperar el carbonato de dialquilo; y
  - (d) separar el alcanodiol de la corriente de producto inferior para dejar una corriente de recirculación que comprende carbonato de alquileno sin convertir, en donde la corriente de recirculación que comprende carbonato de alquileno sin convertir se separa en al menos dos porciones, y al menos una porción se recircula a la zona de reacción y la otra porción se somete a hidrólisis para proporcionar alcanodiol y dióxido de carbono.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la reacción se lleva a cabo en el sentido de la corriente.
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la reacción se lleva a cabo de manera en flujo de pistón.
4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde se usan catalizadores heterogéneos en la reacción de transesterificación.
5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la temperatura en la zona de reacción es desde 40 a 200°C, y la presión desde 0,5 a 50 bares.
6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el alcohol sin convertir y el carbonato de dialquilo se separan mediante destilación en una fracción.
7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la corriente inferior se somete a una destilación posterior para lograr una separación del alcanodiol y una corriente de recirculación que comprenda carbonato de alquileno sin convertir.
8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el alcanodiol separado contiene carbonato de alquileno sin convertir.
9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la corriente de recirculación se separa de tal forma que las relaciones de peso entre la parte a reciclar y la parte a someterse a hidrólisis varía 0,1:1 a 200:1.
10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la hidrólisis se lleva a cabo a una temperatura que varía desde 50 a 300°C, mas preferiblemente desde 100 a 200°C y a una presión desde 0,5 a 100 bares, mas preferiblemente desde 1 a 50, lo mas preferiblemente de 1 a 30 bares.
11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la hidrólisis se lleva a cabo como una destilación reactiva.
12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el alcanodiol recuperado de la corriente inferior y una parte de la corriente de recirculación se someten a la misma hidrólisis.
13. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el dióxido de carbono producido en la hidrólisis se usa en la preparación de carbonato de alquileno.
14. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el carbonato de alquileno es carbonato de etileno o carbonato de propileno y el alcohol es etanol o isopropanol.

