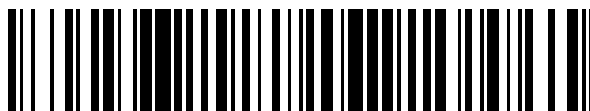


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 408 128**

51 Int. Cl.:

C07D 317/36 (2006.01)

C07D 317/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2009** **E 11187890 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2013** **EP 2431363**

54 Título: **Proceso para la producción de carbonato de alquileno**

30 Prioridad:

20.05.2008 EP 08156515

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.06.2013

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)
Carel Van Bylandtlaan 30
2596 HR The Hague, NL**

72 Inventor/es:

**ALLAIS, CYRILLE PAUL;
VAN DER HEIDE, EVERT y
VAN KESSEL, GERARDUS MARTINUS MARIA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 408 128 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 producción de carbonato de alquileno.

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de carbonato de alquileno.

Los procesos para la producción de carbonatos de alquileno son conocidos. El documento WO-A 2005/003113 describe un proceso en el que se pone en contacto dióxido de carbono con un óxido de alquileno en presencia de un catalizador adecuado. El catalizador descrito es un compuesto de tetralquil-fosfonio. El documento WO-A 2005/003113 describe que se ha reciclado el catalizador usado. El documento US-A 4.434.105 también describe un proceso para la preparación de carbonatos de alquileno. Se describen diversos catalizadores. El documento US-A 4.434.105 también describe que el catalizador se puede reutilizar después de que la reacción se ha completado.

En un proceso continuo, el producto de la reacción que contiene el carbonato de alquileno y el catalizador se debe someter a un tratamiento de regeneración. Este tratamiento de regeneración generalmente incluye destilación para separar el producto de carbonato de alquileno del catalizador. De acuerdo con el documento WO-A 2007/104730, se ha encontrado en un proceso continuo de producción de carbonato de alquileno, que usa un catalizador de fosfonio que la actividad del catalizador disminuye si el catalizador se reutiliza sin efectuar las etapas apropiadas para eliminar los contaminantes del mismo. Por consiguiente, el documento WO-A 2007/104730 propone que el catalizador sea purificado antes de ser reciclado.

Los contaminantes que se eliminan según dicho documento WO-A 2007/104730 son productos de la descomposición del catalizador de fosfonio, tales como óxidos de fosfina. Al eliminar los últimos contaminantes se evita su acumulación en el proceso continuo. En el Ejemplo 1 del documento WO-A 2007/104730, se sometió a destilación una disolución de catalizador que comprendía carbonato de propileno y catalizador de fosfonio usado (bromuro de tetrabutyl-fosfonio, Bu_4PBr), conteniendo también algo de óxido de tributyl-fosfina (es decir, $\text{Bu}_3\text{P}=\text{O}$). Fueron necesarias dos destilaciones consecutivas, para eliminar primero el carbonato de propileno y después eliminar la mayor parte del óxido de tributyl-fosfina. El residuo consistió principalmente en bromuro de tetrabutyl-fosfonio.

La inserción del dióxido de carbono en el resto oxirano de los óxidos de alquileno es una reacción reversible. Es decir, el óxido de alquileno se puede formar también a partir del carbonato de alquileno con liberación de dióxido de carbono. Es de esperar que algunos contaminantes, que se forman durante la producción del carbonato de alquileno y/o la regeneración de la mezcla de reacción que contiene el carbonato de alquileno, puedan catalizar tal reacción inversa.

El documento WO-A 2007/104730 mencionado anteriormente no hace mención a la eliminación de los contaminantes que pueden catalizar la reacción inversa del carbonato de alquileno a óxido de alquileno y dióxido de carbono. Además, los presentes inventores han encontrado que los óxidos de fosfina no catalizan dicha reacción inversa, lo que se demuestra en los ejemplos a continuación.

El objeto de la presente invención es proporcionar un proceso continuo para la producción de un carbonato de alquileno a partir de un óxido de alquileno y dióxido de carbono usando un catalizador de fosfonio que se recicla en el proceso, en donde se impide tanto como sea posible la reacción inversa de carbonato de alquileno a óxido de alquileno y dióxido de carbono, y se puede por tanto maximizar la recuperación de carbonato de alquileno.

Sorprendentemente, se ha encontrado que este objeto se consigue en dicho proceso continuo de producción de carbonato de alquileno que usa un catalizador reciclado, llevando a cabo un tratamiento del catalizador con un agente de sorción que comprende carbón.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un proceso para la producción de un carbonato de alquileno mediante la reacción de un óxido de alquileno con dióxido de carbono en presencia de un catalizador de fosfonio, proceso en el cual:

(a) el óxido de alquileno, dióxido de carbono y catalizador de fosfonio se introducen de manera continua en una zona de reacción, de la que se retira una corriente de producto que contiene carbonato de alquileno y catalizador de fosfonio;

(b) se separan de la corriente de producto el carbonato de alquileno y una corriente que contiene el catalizador de fosfonio;

(c) se recupera como producto el carbonato de alquileno separado en la etapa (b); y

(d) se recicla a la zona de reacción la corriente que contiene el catalizador de fosfonio separada en la etapa (b),

proceso en el que se lleva a cabo un tratamiento del catalizador con un agente de sorción que comprende carbón.

En el documento mencionado anteriormente WO-A 2007/104730, se sugiere que antes de reciclar el catalizador de fosfonio usado se purifica el mismo sometiéndolo a una adsorción. Sin embargo, en el documento WO-A

2007/104730 no se mencionan agentes específicos de sorción. Por otro lado, los presentes inventores han ensayado una variedad de agentes de sorción y han encontrado sorprendentemente que un agente de sorción que comprende carbón proporcionó los mejores resultados en términos de prevención de la reacción inversa de carbonato de alquileno a óxido de alquileno y dióxido de carbono, y maximización de la recuperación de carbonato de alquileno, lo que se demuestra en los ejemplos a continuación. Una ventaja adicional del presente proceso reside en el hecho que el proceso evita la necesidad de incluir una corriente de purga por la que se extraiga del proceso cualquier contaminante que catalice dicha reacción inversa.

En los ejemplos comparativos 2 y 3 del documento US20030212280, se usa carbón de superficie específica elevada (1100 y 1350 m²/g, respectivamente) para tratar el carbonato de propileno que contiene especies de N y Br.

En la presente memoria, sorción se refiere a un proceso en el que una sustancia (el agente de sorción) toma o retiene otra sustancia por absorción, adsorción, o una combinación de ambas.

En el presente proceso, el agente de sorción que se va a usar en el tratamiento de sorción comprende carbón. Dicho agente de sorción que comprende carbón puede ser un vehículo que transporta carbón en sus superficies interna y/o externa. Preferiblemente, dicho vehículo comprende un óxido inorgánico, por ejemplo óxido de aluminio (Al₂O₃ o alúmina), óxido de silicio (SiO₂ o sílice) u óxido de titanio (TiO₂ o titania).

Preferiblemente, dicho agente de sorción que comprende carbón es una sustancia que consiste principalmente en carbón, por ejemplo, una sustancia que comprende de 80 a 100% en peso de carbón, preferiblemente de 90 a 100% en peso de carbón, más preferiblemente de 95 a 100% en peso de carbón, lo más preferiblemente de 98 a 100% en peso de carbón, y altamente preferiblemente de 99 a 100% en peso de carbón. Un ejemplo de tal sustancia que consiste principalmente en carbón y que es un agente de sorción especialmente preferido en el presente proceso, es el carbón activo, también referido en la materia como carbón activado, carbón (vegetal) activo o carbón (vegetal) activado. Dicho carbón activo es una sustancia que contiene macroporos (diámetro de poros > 50 nm), mesoporos (diámetro de poros 2-50 nm) y microporos (diámetro de poros < 2 nm), y que comprende de 99 a 100% en peso de carbón y tiene una superficie específica (interna y externa) de 100 a 2000 m²/g, cuando es determinada por la adsorción de nitrógeno gaseoso. Preferiblemente, la superficie específica del carbón activo que se puede usar en el presente proceso como agente de sorción varía de 500 a 1500 m²/g.

El agente de sorción que se va a usar en el presente proceso puede tener un tamaño de partícula dentro de un intervalo amplio, y puede tener cualquier forma. Por ejemplo, dicho agente de sorción puede tener un diámetro de partícula < 0,18 mm (por ejemplo, carbón activado en polvo) o un diámetro de partícula en el intervalo de 0,2 a 0,7 mm (por ejemplo, carbón activado granulado) o un diámetro de partícula en el intervalo de 0,8 a 5 mm (por ejemplo, carbón activado extruido).

El tratamiento del catalizador con el agente de sorción que comprende carbón se puede llevar a cabo en cualquier lugar y en cualquier momento durante el presente proceso. Por ejemplo:

(i) dicho tratamiento se puede llevar a cabo durante la producción del carbonato de alquileno en la zona de reacción en la etapa (a); y/o

(ii) dicho tratamiento se puede llevar a cabo durante la separación en la etapa (b); y/o

(iii) la corriente que contiene el catalizador, separada en la etapa (b), se puede someter a dicho tratamiento antes de que dicha corriente sea reciclada a la zona de reacción.

Con cualquiera de estos tratamientos con el agente de sorción que comprende carbón, es posible prevenir tanto como es posible la reacción inversa de carbonato de alquileno a óxido de alquileno y dióxido de carbono. Adicionalmente, el agente de sorción que se va a usar en el presente proceso puede estar suspendido o fijo.

Por tanto, el agente de sorción puede estar suspendido (o como lodo) en la mezcla de reacción que está presente en la zona de reacción o el reactor en la etapa (a) del presente proceso. Adicionalmente, el agente de sorción puede estar suspendido en la corriente de producto, que, en la etapa (b) del presente proceso se separa en carbonato de alquileno y una corriente que contiene el catalizador de fosfonio. Tal separación, como se discutirá más adelante, se puede llevar a cabo por destilación en una columna de destilación. En el último caso, el agente de sorción puede estar suspendido en la columna de destilación. En general, si después del tratamiento con el agente de sorción suspendido, el agente de sorción necesita ser retirado de una corriente o mezcla particular, ésto se puede lograr por filtración.

Aún adicionalmente, el agente de sorción puede estar suspendido en la corriente que contiene el catalizador de fosfonio, separada en dicha etapa (b), antes de que sea reciclada en la etapa (d) del presente proceso a la zona de reacción de la etapa (a). Por ejemplo, la corriente separada que contiene el catalizador de fosfonio puede ser almacenada en un recipiente antes de que sea reciclada a la zona de reacción de la etapa (a). En el último caso, el agente de sorción puede estar suspendido en el recipiente (de almacenamiento). Después del tratamiento con el agente de sorción, el agente de sorción suspendido se puede eliminar, por ejemplo, por filtración. Alternativamente, el agente de sorción suspendido se puede enviar a la zona de reacción de la etapa (a).

El agente de sorción también puede estar suspendido en cualquier parte de los conductos y tuberías que conectan la zona de reacción, reactor, columna de destilación y/o recipiente (de almacenamiento), como se discutió anteriormente, en tanto tal parte de un conducto o tubería puede ser unida tanto aguas abajo como aguas arriba por una membrana, a través de la que no pueda permear el agente de sorción, pero a través de la que puedan permear los reactivos y/o productos y/o cualquier disolvente.

En todos los casos anteriores, el agente de sorción puede ser fijado más que suspendido, lo que significa que la zona de reacción, reactor, columna de destilación y/o recipiente (de almacenamiento), o parte del mismo y/o parte de un conducto o tubería como se discutió anteriormente, se llena con tal cantidad de agente de sorción que el agente de sorción se fija (inmóvil), en vez de suspenderse (móvil).

Aún adicionalmente, está previsto que en todos los casos anteriores, una porción de la mezcla que contiene los reactivos y/o productos y/o catalizador en cuestión, esto es, no toda la mezcla en cuestión, se trate con el agente de sorción que comprende carbón. Esto también da como resultado las ventajas de la presente invención, ya que al hacer esto se evita la acumulación de cualquier contaminante que cataliza la reacción inversa de carbonato de alquileo a óxido de alquileo y dióxido de carbono. Apropiadamente, tal porción representa de 1 a 90% en peso, más preferiblemente de 2 a 50% en peso, lo más preferiblemente de 5 a 25% en peso de la mezcla en cuestión.

El catalizador es un compuesto de fosfonio. Son conocidos tales catalizadores, por ejemplo, de los documentos US-A 5.153.333, US-A 2.994.705, US-A 4.434.105, WO-A 99/57108, EP-A 776.890, WO-A 2005/003113 y WO-A 2007/104730. Preferiblemente, el catalizador es un haluro de fosfonio de fórmula $(R)_4PX$, en la que X se refiere a un haluro y cada R puede ser igual o diferente y se puede seleccionar de un grupo alquilo, alqueno, alifático cíclico o aromático. El grupo R apropiadamente contiene de 1 a 12 átomos de carbono. Se obtienen buenos resultados cuando R es un grupo alquilo C_{1-8} . Los más preferidos son los grupos R que se seleccionan entre los grupos metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, y t-butilo. Preferiblemente, el ion haluro es bromuro o yoduro. Ha resultado que los compuestos de bromuro y yoduro son más estables que los correspondientes compuestos de cloruros. El catalizador de fosfonio más preferido es el bromuro de tetra(n-butil)-fosfonio.

En la etapa (d) del presente proceso, una corriente que contiene catalizador de fosfonio se recicla a la zona de reacción en la etapa (a). Ya que la presencia de un disolvente muestra un efecto estabilizador sobre el catalizador, se prefiere reciclar el catalizador de fosfonio a la zona de reacción en presencia de un disolvente. Este disolvente puede ser un alcohol. Los disolventes alcoholes apropiados son los alquileo dioles, en particular etanodiol o propanodiol. La utilización de etanodiol o propanodiol tiene una ventaja adicional cuando el carbonato de alquileo se convierte en alquilen glicol (alcanodiol), y el alquilen glicol se usa como disolvente para el catalizador.

La corriente que contiene catalizador de fosfonio que se recicla a la etapa (a) contiene apropiadamente algo de carbonato de alquileo. El carbonato de alquileo asegura que el catalizador de fosfonio está en forma líquida, lo que facilita su transporte. Además, en el caso en que se usa alcohol como disolvente para el catalizador, la combinación de dichos alcohol y carbonato de alquileo tiene un efecto estabilizador para el catalizador.

La cantidad de catalizador en el reactor o en la zona de reacción de la etapa (a) se puede expresar convenientemente como moles de catalizador por mol de óxido de alquileo. Debido a la pequeña cantidad de productos secundarios, la carbonatación se lleva a cabo apropiadamente en presencia de al menos 0,0001 mol de catalizador por mol de óxido de alquileo. Preferiblemente, la cantidad de catalizador presente es tal que varía en el intervalo de 0,0001 a 0,1 mol de catalizador, más preferiblemente de 0,001 a 0,05, y lo más preferiblemente de 0,003 a 0,03 mol de catalizador por mol de óxido de alquileo.

El óxido de alquileo que se pone en contacto con el dióxido de carbono en la etapa (a) del presente proceso, es apropiadamente un óxido de alquileo C_{2-4} , preferiblemente óxido de etileno y/o propileno, o mezclas de tales óxidos de alquileos C_{2-4} . Cuando se usa óxido de etileno, el carbonato de alquileo producido es carbonato de etileno. Cuando se utiliza óxido de propileno, el carbonato de alquileo producido es carbonato de propileno.

Como se mencionó anteriormente, la reacción de dióxido de carbono con el óxido de alquileo es reversible. Esto significa que el carbonato de alquileo formado se puede descomponer a dióxido de carbono y el óxido de alquileo. En la etapa (a) del presente proceso, la relación molar entre el dióxido de carbono y el óxido de alquileo puede ser tan baja como 0,5:1, más apropiadamente de 0,75:1.

Sin embargo, a la vista de la reversibilidad de la reacción se prefiere asegurar al menos un ligero exceso de dióxido de carbono, como 1,0:1 a 10:1, más preferiblemente de 1,01:1 a 2:1, lo más preferiblemente de 1,01:1 a 1,2:1. Un medio apropiado para establecer un exceso de dióxido de carbono es conducir la reacción a una presión elevada de dióxido de carbono y mantener la presión constante por dosificación de dióxido de carbono. La presión total varía apropiadamente de 5 a 200 bar; la presión parcial de dióxido de carbono está preferiblemente en el intervalo de 5 a 70, más preferiblemente de 7 a 50, y lo más preferiblemente de 10 a 30 bar.

La temperatura de reacción en la etapa (a) del presente proceso se puede seleccionar dentro de un intervalo amplio. Apropiadamente la temperatura se selecciona de 30 a 300°C. La ventaja de una temperatura relativamente alta es el aumento de la velocidad de reacción. Sin embargo, si la temperatura de reacción es demasiado alta, pueden

producirse reacciones secundarias, o se puede acelerar la descomposición indeseable del catalizador. Por tanto, la temperatura se selecciona apropiadamente de 100 hasta 220°C.

El experto en la materia será capaz de adaptar otras condiciones de reacción como sean apropiadas. El tiempo de residencia del óxido de alquileo y el dióxido de carbono en el reactor o la zona de reacción en la etapa (a) del presente proceso se puede seleccionar sin dificultad excesiva. El tiempo de residencia usualmente se puede variar entre 5 min. y 24 horas, preferiblemente entre 10 minutos y 10 horas. La conversión del óxido de alquileo apropiadamente es al menos 95%, más preferiblemente al menos 98%. Se puede adaptar el tiempo de residencia dependiendo de la temperatura y la presión. La concentración de catalizador también puede variar dentro de intervalos amplios. Las concentraciones apropiadas incluyen de 1 a 25% en peso, basado en la mezcla de reacción total. Se pueden obtener buenos resultados con una concentración de catalizador de 2 a 8% en peso, basado en la mezcla de reacción total.

En la etapa (a) del presente proceso se puede usar sólo un reactor. Sin embargo, también es factible llevar a cabo la reacción de la etapa (a) en dos o más reactores. En tales casos, puede ser ventajoso proporcionar la cantidad óptima de exceso del dióxido de carbono en los reactores eliminando o añadiendo dióxido de carbono entre los reactores. Los reactores son operados apropiadamente en condiciones de flujo de pistón. Es incluso más preferido disponer de un reactor del tipo con recirculación, por ejemplo, un reactor continuo del tipo de tanque agitado (CSTR, de las siglas en inglés, Continuously Stirred Tank Reactor), seguido por un reactor del tipo de flujo de pistón. Se conoce tal combinación, por ejemplo del documento US-A 4.314.945.

El producto deseado de carbonato de alquileo se puede recuperar de la mezcla de productos que se origina en la etapa (a) de la siguiente manera. En primer lugar, el dióxido de carbono y los componentes ligeros se pueden separar del efluente bruto del reactor de dicha etapa (a) en uno o más separadores gas-líquido para formar una corriente inferior que contiene el carbonato de alquileo y el catalizador. Dichos componentes ligeros son compuestos, diferentes del dióxido de carbono, que tienen un punto de ebullición de 185°C o inferior, más específicamente 180°C o inferior. Ejemplos de tales componentes ligeros en el efluente bruto del reactor de carbonatación pueden ser el óxido de alquileo sin reaccionar y cualquier contaminante ligero formado durante la reacción de carbonatación, tal como acetona, propionaldehído, alcohol alílico y acetaldehído.

Después de retirar dichos óxido de alquileo sin reaccionar y contaminantes ligeros, el carbonato de alquileo y una corriente que contiene catalizador de fosfonio se separan según la etapa (b) del presente proceso. Esto se puede lograr enviando la corriente inferior antes mencionada que contiene carbonato de alquileo y catalizador a una columna de destilación, donde se destila para formar una primera corriente superior de destilación y una primera corriente inferior de destilación. La primera corriente superior de destilación contiene carbonato de alquileo. La primera corriente inferior de destilación contiene el catalizador y posiblemente algo de carbonato de alquileo. La primera corriente inferior de destilación se recicla parcial o completamente al reactor según la etapa (d) del presente proceso.

En una situación en la que se utiliza alcohol como disolvente para el catalizador y tal alcohol tiene un punto de destilación inferior al del carbonato de alquileo, como es el caso cuando el alcohol usado es propanodiol y el carbonato de alquileo es carbonato de propileno, o cuando el alcohol usado es etanodiol y el carbonato de alquileo es carbonato de etileno, la primera corriente superior de destilación contiene dicho alcohol además del carbonato de alquileo.

El experto en la materia puede variar la temperatura y el número de platos sin restricción alguna de manera que se pueda realizar la destilación para separar el catalizador del carbonato de alquileo y de cualquier alcohol usado como disolvente para el catalizador.

De acuerdo con la etapa (c) del presente proceso, se puede obtener como producto el carbonato de alquileo, separado en la etapa (b). Como se indica a continuación, la primera corriente superior de destilación mencionada anteriormente se puede destilar para formar una segunda corriente superior de destilación y una segunda corriente inferior de destilación. La segunda corriente inferior de destilación contiene carbonato de alquileo, esto es, el producto final purificado.

En una situación en la que se utiliza un alcohol como disolvente para el catalizador y este alcohol tiene un punto de ebullición inferior al del carbonato de alquileo, la destilación de la primera corriente superior de destilación se debe llevar a cabo de tal manera que la segunda corriente superior de destilación contenga dicho alcohol y el producto final de carbonato de alquileo no contenga o no contenga sustancialmente alcohol.

El experto en la materia podrá variar la temperatura y el número de platos sin restricción alguna de manera que se pueda realizar la destilación de la primera corriente superior de destilación para separar el carbonato de alquileo de cualquier alcohol usado como disolvente para el catalizador.

El carbonato de alquileo que se produce en el presente proceso se puede usar apropiadamente para la producción de alcanodiol y carbonato de dialquilo. Por consiguiente, en el proceso de la presente invención preferiblemente (e) el carbonato de alquileo obtenido como producto en la etapa (c) se pone en contacto con un alcanol para obtener

una mezcla de reacción que contiene un alquilenodiol y un carbonato de dialquilo; y (f) se obtienen alquilenodiol y carbonato de dialquilo.

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

La reacción de transesterificación es conocida por sí misma. En este contexto se hace referencia al documento US-A 4.691.041 que describe un proceso para la producción de etilenglicol y carbonato de dimetilo por la reacción de transesterificación sobre un sistema de catalizador heterogéneo, en particular una resina de intercambio iónico con grupos funcionales amino terciario, amonio cuaternario, ácido sulfónico y ácido carboxílico, silicatos alcalinos y alcalinotérreos impregnados sobre sílice y zeolitas intercambiadas con amonio. Los documentos US-A 5.359.118 y US-A 5.231.212 describen un proceso continuo para preparar carbonatos de dialquilo con una gama de catalizadores, que incluyen compuestos de metales alcalinos, en particular hidróxidos o alcoholatos de metales alcalinos, tales como hidróxido o metanolato de sodio, compuestos de talio, bases que contienen nitrógeno tales como trialkilaminas, fosfinas, estibinas, arseninas, compuestos de azufre o selenio, y sales de estaño, titanio o zirconio.

Según el documento WO-A 2005/003113 la reacción de carbonato de alquileo con un alcohol se realiza sobre catalizadores heterogéneos, por ejemplo, sobre alúmina.

La invención se ilustra adicionalmente con los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1 y ejemplos comparativos 1-4

En estos experimentos se investigó hasta dónde tiene lugar la reacción inversa de carbonato de propileno a óxido de propileno y dióxido de carbono, en presencia de un catalizador de bromuro de tetrabutil-fosfonio que previamente se había usado en la preparación de carbonato de propileno a partir de óxido de propileno y dióxido de carbono y, que después de tal utilización, o bien no se había tratado previamente con un agente de sorción (Ej. Comp. 1), o se había tratado previamente con un agente de sorción (Ej. Comp. 2-4 y Ej. 1).

En estos experimentos en los que el catalizador de bromuro de tetrabutil-fosfonio se ha tratado previamente con un agente de sorción, tal tratamiento previo se ha realizado a temperatura ambiente en una botella de vidrio cerrada que contenía una suspensión que consistía en una disolución del catalizador y un agente de sorción. En la Tabla 1 a continuación se indican la composición de dicha disolución, dicho agente de sorción, la cantidad de dicha disolución, la cantidad de dicho agente de sorción y la duración del tratamiento previo. Durante los tratamientos previos, las suspensiones contenidas dentro de las botellas de vidrio fueron agitadas en un dispositivo de rotación.

Tabla 1.

Tratamientos previos del catalizador con un agente de sorción.

| Ej. (Comp.) | Peso de la disolución de catalizador ¹ , g | Agente de sorción | Peso del agente de sorción, g | Duración del tratamiento previo, h |
|-------------|---|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| Ej. Comp. 2 | 50 | Sílice ² | 5 | 1 |
| Ej. Comp. 3 | 50 | Alúmina ³ | 5 | 1 |
| Ej. Comp. 4 | 81 | Silicato de magnesio ⁴ | 7,5 | 2 |
| Ej. 1 | 82 | Carbón activado ⁵ | 10 | 1 |

¹ La disolución de catalizador consistía en: 67,6% en peso de carbonato de propileno, 24,9% en peso de catalizador de bromuro de tetrabutil-fosfonio usado, 7,2% en peso de óxido de tributil-fosfina y 0,3% en peso de monopropilenglicol.

² Polvo nanomicronizado de dióxido de silicio (10 nm – Aldrich – 99,5% en peso).

³ λ-alúmina X-227 (ex CRI Criterion).

⁴ Silicato de magnesio AMBOSOL (ex Clarian).

⁵ Carbón activado en polvo SXPL03 (ex Norit).

Como se desprende de la Tabla 1, durante todos los tratamientos previos, la relación en peso del agente de sorción a la disolución de catalizador fue de alrededor 0,1. Al final de los tratamientos previos, el agente de sorción se separó de las suspensiones por filtración. A continuación, se realizaron los ensayos de estabilidad en los filtrados obtenidos de esa manera (Ej. Comp. 2-4 y Ej. 1). Se realizó también un ensayo de estabilidad con 99,6 g. de una disolución de catalizador que tenía la composición como se describió anteriormente debajo de la Tabla 1, y que no se ha tratado previamente con un agente de sorción (Ej. Comp. 1).

En dichos ensayos de estabilidad, la temperatura fue 150°C, la presión fue aproximadamente de 105 mbar, y la duración del ensayo fue de aproximadamente 18 horas. Dichos ensayos se llevaron a cabo en vasijas con agitación magnética (a unas 100 r.p.m.). Además, las condiciones experimentales usadas fueron tales que los componentes ligeros formados durante los ensayos, componentes ligeros que incluían óxido de propileno y sus derivados (tales como propionaldehído, acetona, alcohol alílico y bromohidrina), se eliminaron por destilación de dichas vasijas y se retuvieron en una trampa por enfriamiento a aproximadamente -78°C en un recipiente de doble pared rellena con una mezcla de hielo seco y acetona.

Tanto al principio como al final de los ensayos de estabilidad, se determinó el peso de los contenidos de las vasijas. A continuación se determinó el porcentaje del peso final sobre la base del peso original, el que se presenta en la Tabla 2 expresado como "Residuo".

Tabla 2.

Ensayos de estabilidad.

| Ej. (Comp.) | Agente de sorción usado durante el tratamiento previo (véase también la Tabla 1) | Residuo (% en peso) |
|-------------|--|---------------------|
| Ej. Comp. 1 | ninguno | 82,3 |
| Ej. Comp. 2 | Sílice | 67,0 |
| Ej. Comp. 3 | Alúmina | 67,0 |
| Ej. Comp. 4 | Silicato de magnesio | 35,8, |
| Ej. 1 | Carbón activado | 83,5 |

De la anterior Tabla 2 se aprecia que, al final del ensayo de estabilidad, 82,3% del peso original de la mezcla que no ha sido tratada previamente con el agente de sorción (Ej. Comp. 1) estaba aún presente en la vasija. Adicionalmente, se aprecia que, al final del ensayo de estabilidad, un porcentaje superior (es decir, 83,5%) del peso original de la mezcla que ha sido tratada previamente con carbón activado como agente de sorción (Ej. 1) estaba aún presente en la vasija. Esto significa que en el caso en que el catalizador usado se ha tratado previamente con carbón activado como agente de sorción (Ej. 1), sorprendentemente la reacción inversa de carbonato de propileno a óxido de propileno y dióxido de carbono tiene lugar en menor grado, que en el caso cuando no se ha realizado el tratamiento previo con un agente de sorción (Ej. Comp. 1).

Además, y aún más sorprendente, parece que en aquellos casos en que el catalizador utilizado se ha tratado previamente con agentes de sorción diferentes al carbón activado (Ej. Comp. 2-4) la reacción inversa de carbonato de propileno a óxido de propileno y dióxido de carbono tiene lugar en mayor grado, que en el caso en que no se realiza ningún tratamiento previo con un agente de sorción (Ej. Comp. 1), como se indica por el valor relativamente bajo del "Residuo" de los Ej. Comp. 2-4 de la Tabla 2 anterior. Por lo tanto, la sílice, alúmina y silicato de magnesio no son adecuados para utilizarse como agentes de sorción para tratar el catalizador de bromuro de tetrabutil-fosfonio, que se ha usado para producir carbonato de propileno a partir de óxido de propileno y dióxido de carbono, con el fin de reducir la reacción inversa del carbonato de propileno.

Ejemplo de referencia.

Como se ha mencionado anteriormente, el documento WO-A 2007/104730 describe la purificación de un catalizador de fosfonio, que se ha usado en un proceso continuo de producción de carbonato de alquileno, una purificación en la que el producto de descomposición del catalizador, que comprende óxido de fosfina, se retira antes de reciclar el catalizador. El objeto de los experimentos de este ejemplo es investigar si los óxidos de fosfina catalizan, o no, la reacción inversa de carbonato de alquileno a óxido de alquileno y dióxido de carbono.

Se realizó un ensayo de estabilidad de una mezcla que consistió en 74,7 g de carbonato de propileno y 26,7 g de catalizador de bromuro de tetrabutil-fosfonio. Adicionalmente, se realizó un ensayo de estabilidad de una mezcla que

consistió en 67,0 g de carbonato de propileno, 25,2 g de catalizador de bromuro de tetrabutyl-fosfonio y 7,0 g de óxido de tributyl-fosfina.

En dichos ensayos de estabilidad, la temperatura fue de 150°C, la presión fue de 100 mbar, y la duración de los ensayos fue de 20 horas.

- 5 Dichos ensayos se llevaron a cabo en vasijas con agitación magnética (unas 100 r.p.m.). Asimismo, las condiciones experimentales utilizadas fueron tales que los componentes ligeros formados durante los ensayos, componentes ligeros que incluyen al óxido de propileno y sus derivados (tales como propionaldehído, acetona, alcohol alílico y bromohidrina), se eliminaron de dichas vasijas por destilación y se retuvieron en una trampa por enfriamiento a unos -78°C en un recipiente con doble pared relleno con una mezcla de hielo seco y acetona.
- 10 Al término de dichos ensayos de estabilidad, se determinó el peso de los contenidos de las vasijas. Para ambos dichos ensayos, resultó que el 95,1% del peso original de las mezclas se encontró aún presente al final del ensayo. Esto indica que el óxido de tributyl-fosfina no cataliza la reacción inversa del carbonato de propileno a óxido de propileno y dióxido de carbono.

Ejemplos 2-3 y Ejemplo Comparativo 5.

- 15 En estos experimentos, se investigó la actividad de un catalizador de bromuro de tetrabutyl-fosfonio en la preparación de carbonato de propileno a partir de óxido de propileno y dióxido de carbono. Dicho catalizador también se había usado previamente en la preparación de carbonato de propileno a partir de óxido de propileno y dióxido de carbono. Después de dicha utilización previa, el catalizador o bien no se había tratado previamente con un agente de sorción (Ej. 3 y Ej. Comp. 5), o sí se había tratado previamente con carbón activado como agente de sorción (Ej. 2).
- 20 Además, dichos experimentos en los Ej. 3 y Ej. Comp. 5 difieren entre sí en que en el experimento del Ej. 3 se usó carbón activado como agente de sorción durante el experimento.

- 25 Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable tipo autoclave y capacidad de 1 litro. La temperatura en el reactor se controló con un baño de aceite, la presión se controló con un controlador automático de presión que regulaba la admisión de dióxido de carbono (CO₂). El reactor estaba equipado con un agitador de eje hueco para aumentar el contacto gas-líquido. Para el muestreo se instaló una pipeta de inmersión.

- 30 El reactor se cargó con 120 g de óxido de propileno (PO) y 3 g de sulfolano (patrón interno). Se adicionó CO₂ para elevar la presión hasta unos 4 bar. La mezcla se calentó hasta 145°C y se adicionó CO₂ hasta alcanzar la presión deseada de 20 bar. En cada experimento se utilizaron 2,4 g de una disolución de catalizador, que contenía 2 g de carbonato de propileno y 250 mg del catalizador usado de bromuro de tetrabutyl-fosfonio (el resto fue óxido de tributyl-fosfina).

- 35 En el experimento del Ej. 2 la disolución de catalizador usada fue tratada previamente con carbón activado como agente de sorción. Dicho tratamiento previo implicó el tratamiento a temperatura ambiente de 10 g de la disolución anterior de catalizador con 1 g de carbón activado (SXPL03, carbón activado en polvo; ej. Norit) durante 16 horas en un dispositivo de rotación, seguido por la filtración de la suspensión. En el experimento del Ej. 2 se utilizó 2,4 g del filtrado obtenido de esta manera como disolución del catalizador.

- 40 En cada experimento se añadió monopropilenglicol (MPG) a la disolución del catalizador: 14,0 g de MPG en el Ej. 2, 14,5 g de MPG en el Ej. 3 y 15,1 g de MPG en el Ej. Comp. 5. La disolución obtenida de esta manera se inyectó en el reactor. En el experimento del Ej. 3, se inyectó también 233 mg de carbón activado (SXPL03, carbón activado en polvo; ej. Norit) al reactor como agente de sorción junto a la inyección de dicha disolución de catalizador.

- 45 La temperatura y la presión se mantuvieron constantes a 150°C y 20 bar, respectivamente, durante la duración de los experimentos. Se tomaron muestras de la mezcla de reacción durante intervalos crecientes de tiempo para medir, por medio de cromatografía de gases, la cantidad de carbonato de propileno formada en la mezcla de reacción. En la Figura 1 se representa la cantidad de carbonato de propileno para cada experimento en función del tiempo.

- 50 En la Figura 1 se aprecia que la actividad del catalizador es la menor cuando el catalizador no se trata previamente con carbón activado y este carbón activado tampoco está presente cuando se obtiene el carbonato de propileno (Ej. Comp. 5). Además, se aprecia que a largo plazo la actividad del catalizador es mayor en un caso en que el catalizador se trata previamente con carbón activado (Ej. 2), que en el caso en que cuando se obtiene el carbonato de propileno utilizando el catalizador, está presente tal carbón activado (Ej. 3).

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de un carbonato de alquileo mediante la reacción de un óxido de alquileo con dióxido de carbono en presencia de un catalizador de fosfonio, proceso en el que
- 5 (a) el óxido de alquileo, dióxido de carbono y catalizador de fosfonio se introducen de manera continua en una zona de reacción de la que se extrae una corriente de producto que contiene carbonato de alquileo y catalizador de fosfonio;
- (b) el carbonato de alquileo y una corriente que contiene el catalizador de fosfonio se separan de la corriente de producto;
- (c) el carbonato de alquileo, separado en la etapa (b), se recupera como producto; y
- 10 (d) la corriente que contiene el catalizador de fosfonio, separada en la etapa (b), se recicla a la zona de reacción, proceso en el que se lleva a cabo un tratamiento del catalizador con un agente de sorción que comprende carbón.
2. Proceso según la reivindicación 1, en donde el agente de sorción que comprende carbón comprende de 80 a 100% en peso de carbón.
3. Proceso según la reivindicación 2, en donde el agente de sorción que comprende carbón es carbón activado.
- 15 4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde
- (i) el tratamiento con el agente de sorción se lleva a cabo durante la producción de carbonato de alquileo en la zona de reacción en la etapa (a); y/o
- (ii) el tratamiento con el agente de sorción se lleva a cabo durante la separación en la etapa (b); y/o
- 20 (iii) la corriente que contiene el catalizador, separada en la etapa (b), se somete al tratamiento con el agente de sorción antes de que dicha corriente sea reciclada a la zona de reacción.
5. Proceso según la reivindicación 4, en donde el agente de sorción se suspende en la corriente que contiene el catalizador, separada en dicha etapa (b), antes de que se recicle dicha corriente.
6. Proceso según la reivindicación 5, en donde el agente de sorción se suspende en una vasija, en donde la corriente que contiene el catalizador, separada en dicha etapa (b), se almacena antes de que se recicle dicha corriente.
- 25 7. Proceso según la reivindicación 4, en donde el agente de sorción se suspende en la mezcla de reacción que está presente en la zona de reacción en la etapa (a).
8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el catalizador de fosfonio es un haluro de fosfonio de fórmula $(R)_4PX$, en la que el grupo R contiene de 1 a 12 átomos de carbono y X significa un haluro.
- 30 9. Proceso según la reivindicación 8, en donde el catalizador de fosfonio es bromuro de tetra(n-butil)-fosfonio.
10. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el óxido de alquileo es un óxido de alquileo C_{2-4} , preferiblemente óxido de etileno y/u óxido de propileno.
11. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, proceso en el que
- 35 (e) el carbonato de alquileo obtenido como producto en la etapa (c) se pone en contacto con un alcohol para obtener una mezcla de reacción que contiene un alquilenodiol y un carbonato de dialquilo; y
- (f) se recuperan alquilenodiol y carbonato de dialquilo
12. Proceso según la reivindicación 11, en donde la reacción se realiza en presencia de un catalizador heterogéneo de transesterificación.
- 40 13. Proceso según la reivindicación 11 o 12, en donde el alcohol es metanol, etanol o isopropanol.

