

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 459 493**

51 Int. Cl.:

**C07C 68/06** (2006.01)

**C07C 69/96** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2010 E 10776726 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014 EP 2501670**

54 Título: **Procedimiento para preparar alcanodiol y carbonato de dialquilo**

30 Prioridad:

**16.11.2009 EP 09176135**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.05.2014**

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

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 459 493 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 preparar alcanodiol y carbonato de dialquilo

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un alcanodiol y un carbonato de dialquilo a partir de un carbonato de alquileo y un alcohol.

5 Tal procedimiento de transesterificación se describe en, por ejemplo, el documento WO2008090108, el cual describe un procedimiento para recuperar un carbonato de dialquilo a partir de una mezcla de reacción obtenida haciendo reaccionar un carbonato de alquileo y un alcohol. Se ha encontrado que en el carbonato de dialquilo producido y separado en la forma que se describe en el documento WO2008090108 puede estar presente una impureza tipo alcoxi-alcohol. Por ejemplo, en un procedimiento en el que se hace reaccionar carbonato de etileno con etanol, los productos son carbonato de dietilo y monoetilenglicol. Sin embargo, en tal procedimiento también puede formarse 2-etoxietanol y acabar como una impureza en el carbonato de dietilo.

Además, los documentos JP2003300917 y JP2002371037 se refieren a procedimientos en los que se fabrican carbonato de dimetilo y monoetilenglicol a partir de carbonato de etileno y metanol y en los que se forma como subproducto 2-metoxietanol, el cual también es un alcoxi-alcohol. En las invenciones de los documentos JP2003300917 y JP2002371037 dicho 2-metoxietanol puede separarse mediante técnicas de destilación específicas.

Dentro del procedimiento que produce un alcanodiol y un carbonato de dialquilo, la impureza tipo alcoxi-alcohol puede formarse de varias formas. Por ejemplo, en un reactor en el que se hacen reaccionar etanol y carbonato de etileno para dar carbonato de dietilo y monoetilenglicol, puede ocurrir una reacción secundaria de etanol con óxido de etileno, formado por retro-reacción de carbonato de etileno para dar óxido de etileno y dióxido de carbono, para dar 2-etoxietanol (etil-oxitol). Además, puede formarse etil-oxitol mediante una reacción secundaria de etanol con carbonato de etileno de tal forma que se libera dióxido de carbono y se produce etil-oxitol. Aún más, puede ocurrir una reacción secundaria entre etanol y monoetilenglicol produciendo etil-oxitol y agua. Aún incluso más, puede formarse etil-oxitol vía descarboxilación de carbonato de etilo e hidroxietilo.

Por lo tanto, la corriente producto de un reactor, en el que se hacen reaccionar etanol y carbonato de etileno para dar carbonato de dietilo y monoetilenglicol, puede comprender etanol sin convertir, carbonato de etileno sin convertir, monoetilenglicol y la impureza etil-oxitol anteriormente mencionada. La presencia de dicha impureza tipo alcoxi-alcohol puede ser perjudicial en cualquier proceso de producción subsecuente. Dicha impureza tipo alcoxi-alcohol puede, por ejemplo, acabar en el carbonato de dialquilo que se usa como material de partida para la síntesis de carbonato de difenilo a partir de dicho carbonato de dialquilo y fenol. Por ejemplo, en un caso en el que el carbonato de dialquilo es carbonato de dietilo y la impureza tipo alcoxi-alcohol es etil-oxitol, dicho etil-oxitol puede reaccionar con el material de partida fenol y/o con el producto carbonato de difenilo.

La reacción directa de fenol y etil-oxitol puede dar lugar a la producción de fenil 2-etoxietil éter y, por tanto, a la pérdida del valioso reaccionante fenol. Además, tal reacción da lugar a la introducción de compuestos químicos no deseados en el procedimiento y, por lo tanto, a problemas de separación.

La reacción de carbonato de difenilo con etil-oxitol da lugar a pérdida de producto ya que se produce carbonato de fenilo y 2-etoxietilo. Además, el último producto actúa como un "veneno" en cualquier polimerización subsecuente de carbonato de difenilo para dar un material tipo policarbonato. Por ejemplo, cuando el carbonato de difenilo se hace reaccionar con bis-fenol A (BPA) se forman un policarbonato y fenol. El carbonato de difenilo puede reaccionar con BPA ya que el fenol es un grupo saliente relativamente bueno. Sin embargo, los carbonatos de dialquilo (tales como el carbonato de dietilo) no pueden usarse para producir un policarbonato por reacción con BPA, ya que los alcoholes no son buenos grupos salientes. Los alcoxi-alcoholes (tales como etil-oxitol) tampoco son buenos grupos salientes. Por lo tanto, en el caso de que esté presente el carbonato de fenilo y 2-etoxietilo en una alimentación de carbonato de difenilo para hacerla reaccionar con BPA, el fenol se liberará fácilmente de dicho carbonato de fenilo y 2-etoxietilo pero no el etil-oxitol, el cual parará consecuentemente el proceso de polimerización en un extremo de la cadena. Consecuentemente, el carbonato de fenilo y 2-etoxietilo debe separarse del carbonato de difenilo antes de que el último se ponga en contacto con BPA.

Lo anterior ejemplifica que en un caso en el que se forme una corriente de un carbonato de dialquilo que contenga una impureza tipo alcoxi-alcohol se desea separar dicha impureza tipo alcoxi-alcohol antes de que se produzca cualquier proceso subsiguiente en el que el carbonato de dialquilo se transforme en un producto final valioso. Por ejemplo, es deseable separar cualquier impureza tipo etil-oxitol de una corriente de carbonato de dietilo que contenga dicha impureza antes de que ocurra la reacción del carbonato de dietilo con fenol.

Con referencia al ejemplo anterior, en el que se han hecho reaccionar etanol y carbonato de etileno para dar carbonato de dietilo y monoetilenglicol, la corriente producto que también contiene etanol y carbonato de etileno sin reaccionar y etil-oxitol como subproducto puede separarse por medio de destilación. Los puntos de ebullición de los diversos componentes en dicha corriente producto se mencionan en la tabla siguiente.

Componente	Punto de ebullición (°C)
Etanol	78,4
Carbonato de dietilo	126-128
Etil-oxitol	135
Monoetilenglicol	197,3
Carbonato de etileno	260,4

La destilación anteriormente mencionada puede dar lugar a una corriente de cabeza que contenga carbonato de dietilo y etanol sin convertir y una corriente de cola que contenga monoetilenglicol y carbonato de etileno sin convertir. El etil-oxitol puede acabar en dicha corriente de cabeza como una impureza.

- 5 Subsecuentemente, dicha corriente de cabeza puede además separarse por medio de una destilación en una corriente de cabeza que contenga etanol sin convertir la cual puede reciclarse al reactor en el que se producen carbonato de dietilo y monoetilenglicol, y una corriente de cola que contenga carbonato de dietilo y la impureza etil-oxitol.

- 10 Como se trató anteriormente, antes de que un carbonato de dialquilo sea transformado en un producto final valioso en cualquier procedimiento subsiguiente, la impureza tipo alcoxi-alcanol tiene que separarse del mismo ya que podría interferir en dicho procedimiento subsiguiente y/o en cualquier procedimiento posterior. Para el ejemplo anterior, esto quiere decir que la impureza etil-oxitol debe separarse de la corriente de cola que contiene carbonato de dietilo y la impureza etil-oxitol. En principio, el etil-oxitol y el carbonato de dietilo podrían separarse por medio de una etapa de destilación adicional. Sin embargo, debido a la pequeña diferencia de  
15 puntos de ebullición entre el carbonato de dietilo y el etil-oxitol (véase la tabla anterior) tal separación es muy problemática requiriendo muchos pasos y etapas de destilación.

Por lo tanto, hay una necesidad de encontrar un método simple de separar una impureza tipo alcoxi-alcanol de una corriente de carbonato de dialquilo que contiene tal impureza tipo alcoxi-alcanol, y al mismo tiempo prevenir la disminución del rendimiento global de carbonato de dialquilo tanto como sea posible.

- 20 Sorprendentemente, se encontró que poniendo en contacto el carbonato de dialquilo y la impureza tipo alcoxi-alcanol con un catalizador se efectúa una reacción entre el carbonato de dialquilo y la impureza tipo alcoxi-alcanol, convirtiendo de este modo la impureza tipo alcoxi-alcanol en un compuesto que puede separarse fácilmente del carbonato de dialquilo. En otra etapa de la presente invención, dicho compuesto se separa del  
25 carbonato de dialquilo dando lugar a una corriente que contiene dicho compuesto y parte del carbonato de dialquilo. Además, según la presente invención, se previene ventajosamente la disminución del rendimiento global del carbonato de dialquilo tanto como es posible reciclando dicha corriente que contiene (i) el compuesto derivado de la impureza tipo alcoxi-alcanol y (ii) parte del carbonato de dialquilo a una columna de destilación en la que el alcanodiol se separa del carbonato de dialquilo.

- 30 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un alcanodiol y un carbonato de dialquilo, que comprende: (a) hacer reaccionar un carbonato de alquileo y un alcohol en presencia de un catalizador de transesterificación para obtener una mezcla de reacción que comprende un carbonato de dialquilo, el alcohol sin convertir, un alcanodiol, el carbonato de alquileo sin convertir y una  
35 impureza tipo alcoxi-alcanol; (b) someter la mezcla de reacción a una destilación en una primera columna de destilación para obtener una corriente de cabeza que comprende el carbonato de dialquilo, el alcohol y la impureza tipo alcoxi-alcanol, y una corriente de cola que comprende el alcanodiol y el carbonato de alquileo; (c) someter a destilación la corriente de cola de la primera columna de destilación en una segunda columna de destilación para obtener una corriente de cabeza que comprende el alcanodiol y una corriente de cola que comprende el carbonato de alquileo; (d) someter la corriente de cabeza de la primera columna de destilación a destilación en una tercera columna de destilación en presencia de un catalizador para efectuar la reacción de la  
40 impureza tipo alcoxi-alcanol con el carbonato de dialquilo para dar una impureza tipo carbonato éter, para obtener una corriente de cabeza que comprende el alcohol y una corriente de cola que comprende el carbonato de dialquilo y la impureza tipo carbonato éter; y (e) someter la corriente de cola de la tercera columna de destilación a destilación en una cuarta columna de destilación para obtener una corriente de cabeza que comprende el carbonato de dialquilo y una corriente de cola que comprende el carbonato de dialquilo y la  
45 impureza tipo carbonato éter; y (f) reciclar la corriente de cola de la cuarta columna de destilación a la primera columna de destilación.

El carbonato de dialquilo a producir en la presente invención puede ser un carbonato de dialquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), en el que los grupos alquileo (lineales, ramificados y/o cíclicos) pueden ser los mismos o diferentes, tales como metilo, etilo o propilo; específicamente, el carbonato de dialquilo es carbonato de dietilo.

La impureza tipo alcoxi-alcohol a separar en la presente invención puede ser 2-etoxietanol, como se describió anteriormente.

5 La cantidad de la impureza tipo alcoxi-alcohol en la mezcla de reacción puede estar comprendida en el intervalo de 0,01 a 10% en peso, específicamente 0,02 a 5% en peso, más específicamente 0,03 a 1% en peso y lo más específicamente 0,05 a 0,5% en peso.

10 La reacción de la impureza tipo alcoxi-alcohol con el carbonato de dialquilo en presencia de un catalizador según la presente invención da lugar a la transesterificación del carbonato de dialquilo. Por lo tanto, el catalizador que necesita usarse para hacer reaccionar la impureza tipo alcoxi-alcohol con el carbonato de dialquilo en el procedimiento de la presente invención debe ser un catalizador de transesterificación. La corriente de cabeza de la primera columna de destilación que comprende el carbonato de dialquilo, el alcohol y la impureza tipo alcoxi-alcohol no contiene un catalizador. Más en particular, dicha corriente no contiene un catalizador de transesterificación antes de que se ponga en contacto con un catalizador en la tercera columna de destilación.

15 El catalizador de transesterificación a usar en la etapa (d) del presente procedimiento puede ser uno de los muchos catalizadores de transesterificación homogéneos o heterogéneos adecuados conocidos en la técnica anterior.

20 Por ejemplo, catalizadores de transesterificación homogéneos adecuados a usar en la etapa (d) del presente procedimiento han sido descritos en el documento US5359118 e incluyen hidruros, óxidos, hidróxidos, alcanolatos, amidas o sales de metales alcalinos, es decir, litio, sodio, potasio, rubidio y cesio. Los catalizadores de transesterificación homogéneos preferidos son hidróxidos o alcanolatos de potasio o de sodio. Otros catalizadores de transesterificación homogéneos adecuados son sales de metales alcalinos, tales como acetatos, propionatos, butiratos o carbonatos. Catalizadores adecuados se describen en el documento US5359118 y en las referencias mencionadas en el mismo, tales como EP274953A, US3803201, EP1082A, y EP180387A.

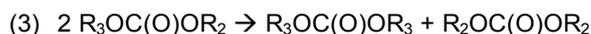
25 Como se mencionó anteriormente, también es posible emplear un catalizador de transesterificación heterogéneo en la etapa (d) del presente procedimiento. Se prefiere el uso de un catalizador de transesterificación heterogéneo. Los catalizadores heterogéneos adecuados incluyen resinas de intercambio de iones que contienen grupos funcionales. Los grupos funcionales adecuados incluyen grupos amina terciarios y grupos amonio cuaternario, y también grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico. Catalizadores adecuados adicionales incluyen silicatos de metales alcalinos y alcalino-térreos. Catalizadores adecuados han sido descritos en los documentos US4062884 y US4691041. El catalizador heterogéneo puede seleccionarse de resinas de intercambio de iones que comprenden una matriz de poliestireno y grupos funcionales tipo amina terciaria. Un ejemplo es Amberlyst A-21 (de Rohm & Haas) que comprende una matriz de poliestireno a la cual se han unido grupos N,N-dimetilamina. En J.F. Knifton et al., J. Mol. Catal., 67 (1991) 289ff, se describen ocho clases de catalizadores de transesterificación, incluyendo resinas de intercambio de iones con grupos tipo amina terciaria y amonio cuaternario.

30 El catalizador de transesterificación heterogéneo que puede usarse en la etapa (d) del presente procedimiento puede ser un catalizador que comprende un elemento del Grupo 4 (tal como titanio), Grupo 5 (tal como vanadio), Grupo 6 (tal como cromo o molibdeno) o Grupo 12 (tal como cinc) de la Tabla Periódica de los Elementos, o estaño o plomo, o una combinación de tales elementos, tal como una combinación de cinc con cromo (por ejemplo cromito de cinc). Dichos elementos pueden estar presentes en el catalizador como un óxido, tal como óxido de cinc. Preferiblemente, el catalizador de transesterificación a usar en la etapa (d) de la presente invención es un catalizador heterogéneo que comprende cinc.

35 Otras condiciones de transesterificación para la etapa (d) son conocidas en la técnica y convenientemente incluyen una temperatura de 40 a 200°C, y una presión de 50 a 5000 kPa (0,5 a 50 bar).

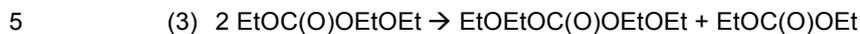
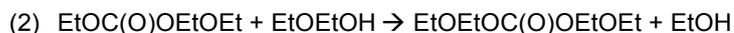
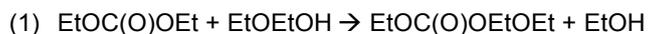
El catalizador de transesterificación anteriormente descrito y las otras condiciones de transesterificación son igualmente aplicables a la etapa (a) del presente procedimiento.

40 En un caso en el que el carbonato de dialquilo sea un compuesto de fórmula  $R_1OC(O)OR_2$ , en la que  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser los mismos o diferentes grupos alquilo, y la impureza tipo alcoxi-alcohol sea un compuesto de fórmula  $R_3OH$ , en la que  $R_3$  es un grupo alcoxialquilo, en la etapa (d) del presente procedimiento pueden ocurrir las siguientes reacciones (1) y/o (2) y/o (3):



55 En un caso en el que dicho  $R_1OC(O)OR_2$  es carbonato de dietilo (o  $EtOC(O)OEt$ ) y dicho  $R_3OH$  es 2-etoxietanol

(o EtOEtOH), en la etapa (d) del presente procedimiento pueden ocurrir las siguientes reacciones (1) y/o (2) y/o (3) en presencia de un catalizador de transesterificación:



Dicho EtOC(O)OEtOEt (OxEt) es un carbonato éter que contiene 1 grupo éter, es decir carbonato de etilo y 2-etoxietilo el cual es un carbonato mixto. EtOEtOC(O)OEtOEt (DOxC) es un carbonato éter que contiene 2 grupos éter, es decir carbonato de di(2-etoxietilo).

10 En la etapa (d) del presente procedimiento, la separación del carbonato de dialquilo del alcohol sin convertir se efectúa por medio de destilación en la tercera columna de destilación. Tal destilación da lugar a una corriente de cabeza que contiene alcohol sin convertir (tal como etanol), el cual puede reciclarse, parcial o completamente, a la etapa (a) del presente procedimiento, y una corriente de cola que contiene carbonato de dialquilo (tal como carbonato de dietilo). Además, en la etapa (d) del presente procedimiento, el catalizador para efectuar la reacción de la impureza tipo alcoxi-alcohol con el carbonato de dialquilo puede añadirse a la tercera columna de  
15 destilación en sí misma o a un reactor cuya entrada y salida están conectadas a dicha tercera columna de destilación.

20 En un caso en el que en la etapa (d) del presente procedimiento el catalizador se añade a la tercera columna de destilación en sí misma, dicha adición preferiblemente ocurre en una posición en la que la concentración de alcohol sin convertir (tal como etanol) es relativamente baja (por ejemplo 0 a 0,5% en peso) para que la reacción del carbonato de dialquilo (tal como carbonato de dietilo) con la impureza tipo alcoxi-alcohol (tal como 2-etoxietanol) sea favorecida en el caso de que la última reacción diera lugar a la producción de un alcohol (tal como etanol) que es el mismo que el alcohol sin convertir. Por ejemplo, el catalizador puede añadirse a la sección de agotamiento de la tercera columna de destilación y/o a la sección del calderín de la tercera columna de destilación.

25 En un caso en el que en la etapa (d) del presente procedimiento el catalizador se añade a un reactor cuya entrada y salida están conectadas a dicha tercera columna de destilación, dicha entrada está preferiblemente conectada a dicha columna en una posición en la que la concentración de alcohol sin convertir de la columna es relativamente baja, por las mismas razones que se describieron para el caso en el que el catalizador se añade a la tercera columna de destilación en sí misma.

30 En todos estos casos, en los que el alcohol resultante de la reacción del carbonato de dialquilo con la impureza tipo alcoxi-alcohol sea el mismo que el alcohol sin convertir, el alcohol recién formado se separa favorablemente por arriba junto con el alcohol sin convertir como parte de la corriente de cabeza de la tercera columna de destilación. Está la cuestión de la destilación reactiva. Esta separación del alcohol tiene la ventaja adicional de desplazar el equilibrio de la reacción del carbonato de dialquilo con la impureza tipo alcoxi-alcohol en la  
35 dirección deseada.

La presente invención da ventajosamente lugar a la separación de una impureza tipo alcoxi-alcohol en corriente de carbonato de dialquilo, impureza tipo alcoxi-alcohol que podría haber interferido en un procedimiento subsiguiente que use dicho carbonato de dialquilo si no hubiera sido separada. Se reconoce que haciendo esto dicha impureza tipo alcoxi-alcohol y parte del carbonato de dialquilo se convierten en otro u otros carbonatos, es  
40 decir en una impureza tipo carbonato éter.

Sin embargo, dicha impureza tipo carbonato éter puede separarse fácilmente de la corriente de cola de la tercera columna de destilación que comprende el carbonato de dialquilo y la impureza tipo carbonato éter, dando lugar al carbonato de dialquilo puro. Por lo tanto, el presente procedimiento comprende la etapa adicional (e) de someter la corriente de cola de la tercera columna de destilación a destilación en una cuarta columna de  
45 destilación para obtener una corriente de cabeza que comprende el carbonato de dialquilo y una corriente de cola que comprende el carbonato de dialquilo y la impureza tipo carbonato éter.

Dicha impureza tipo carbonato éter puede ser el producto directamente resultante de la reacción de la impureza tipo alcoxi-alcohol con el carbonato de dialquilo, o el producto o los productos resultantes de cualquiera de las anteriores reacciones adicionales (2) y (3). Opcionalmente, la etapa (e) del presente procedimiento se realiza  
50 en presencia de un catalizador de transesterificación en la cuarta columna de destilación para que la reacción (3) anteriormente mencionada pueda ocurrir y/o pueda finalizarse dando lugar a la recuperación de parte del carbonato de dialquilo que había reaccionado antes con la impureza tipo alcoxi-alcohol.

Por ejemplo, en un caso en el que una corriente que contiene carbonato de dialquilo y la impureza 2-etoxietanol haya sido puesta en contacto con un catalizador de transesterificación en la etapa (d) del presente  
55 procedimiento, puede obtenerse fácilmente carbonato de dietilo puro por medio de destilación en la etapa (e) del presente procedimiento, en vista de las diferencias de puntos de ebullición entre el carbonato de dietilo y los

productos tipo carbonato éter resultantes.

Componente	Punto de ebullición (°C)
Etanol	78,4
Carbonato de dietilo	126-128
Carbonato de etilo y 2-etoxietilo	190,2(*)
Carbonato de di(2-etoxietilo)	245,5 (*)

(\*) Calculado usando el paquete informático ACD/Labs Software V9.04 de Solaris (©19942008 ACD/Labs)

La corriente de cola de la cuarta columna de destilación obtenida en la etapa (e) del presente procedimiento comprende el carbonato de dialquilo y la impureza tipo carbonato éter. Además, dicha corriente puede comprender algo de alcanodiol. Separando dicha corriente del proceso, la impureza tipo carbonato éter sería real y ventajosamente purgada del proceso. Sin embargo, haciendo eso, también se separarían el valioso carbonato de dialquilo y opcionalmente el valioso alcanodiol que están comprendidos en dicha corriente, reduciendo de este modo el rendimiento global de dicho producto o productos. Por lo tanto, el presente procedimiento comprende ventajosamente la etapa (f) adicional de reciclar la corriente de cola desde la cuarta columna de destilación a la primera columna de destilación. De esta forma se obtiene carbonato de dialquilo adicional y, opcionalmente, alcanodiol adicional, sometiendo, en la etapa (b), a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a), en combinación con la corriente de cola reciclada de la cuarta columna de destilación obtenida en la etapa (e), a destilación en la primera columna de destilación para obtener una corriente de cabeza que comprende el carbonato de dialquilo, el alcohol y la impureza tipo alcoxi-alcohol, y una corriente de cola que comprende el alcanodiol, el carbonato de alquileo y la impureza tipo carbonato éter.

Además, dicha corriente de cola de la primera columna de destilación que comprende el alcanodiol, el carbonato de alquileo y la impureza tipo carbonato éter se somete, en la etapa (c), a destilación en la segunda columna de destilación para obtener una corriente de cabeza que comprende el alcanodiol y la impureza tipo carbonato éter, y la corriente de cola que comprende el carbonato de alquileo. Dicha corriente de cola que comprende el carbonato de alquileo también puede comprender la impureza tipo carbonato éter, más especialmente un carbonato éter que contiene 2 grupos éter. La corriente de cola que comprende el carbonato de alquileo puede ser reciclada, parcial o completamente, a la etapa (a) del presente procedimiento. Además, dicha corriente de cabeza que comprende el alcanodiol y la impureza tipo carbonato éter puede comprender algo de carbonato de alquileo. Con el fin de purificar adicionalmente el alcanodiol, el presente procedimiento comprende preferible y adicionalmente: (g) someter la corriente de cabeza de la segunda columna de destilación a hidrólisis, preferiblemente en presencia de un catalizador de hidrólisis.

Tal hidrólisis es ventajosa porque la impureza tipo carbonato éter será hidrolizada en componentes que pueden separarse fácilmente del alcanodiol para preparar alcanodiol puro. Por ejemplo, cuando la impureza tipo carbonato éter comprende carbonato de etilo y 2-etoxietilo (EtOC(O)OEtOEt), la hidrólisis dará lugar a la formación de 2-etoxietilo, dióxido de carbono y etanol, todos los cuales pueden separarse fácilmente del monoetilenglicol, por ejemplo por medio de destilación. En un caso en el que la corriente de cabeza de la segunda columna de destilación también comprende algo de carbonato de alquileo, tal carbonato de alquileo también será hidrolizado en la etapa (g) dando dióxido de carbono y alcanodiol adicional.

Aún más, parte de la corriente de cola de la segunda columna de destilación puede someterse a hidrólisis, preferiblemente en presencia de un catalizador de hidrólisis y preferiblemente en combinación con la corriente de cabeza de la segunda columna de destilación, mientras que el resto de dicha corriente de cola se recicla a la etapa (a) del presente procedimiento. En un caso en el que dicha corriente de cola comprende la impureza tipo carbonato éter, esto asegura que no pueda ocurrir ninguna acumulación de impureza tipo carbonato éter. Con respecto a someter, parcial o completamente, las corrientes de cabeza y/o cola de una columna de destilación similar a la segunda columna de destilación en el presente procedimiento, a hidrólisis, más en particular con respecto al catalizador de hidrólisis, las condiciones de hidrólisis y el procedimiento de separación adicional para dar el alcanodiol puro, que pueden usarse, se hace referencia al documento anteriormente mencionado WO2008090108.

En la Fig. 1 se muestra un esquema de flujo del procedimiento según la presente invención. Aunque el procedimiento se describirá para el etanol como un alcohol adecuado y carbonato de etileno como el carbonato de alquileo, el experto en la técnica entenderá que similarmente pueden usarse otros alcoholes y carbonatos de alquileo.

Se pasa etanol vía la línea 1 al reactor 2. El reactor 2 puede convenientemente ser un reactor tipo depósito continuamente agitado o un reactor tipo flujo pistón. Al reactor 2 también se alimenta carbonato de etileno vía la línea 3. En el reactor 2 está presente un catalizador de transesterificación, catalizador que puede ser continuamente alimentado a dicho reactor. El catalizador puede mezclarse con los reaccionantes en la línea 1 ó en la línea 3 ó alimentarse al reactor 2 vía una línea separada (no mostrada).

5 La mezcla de reacción del reactor 2, que comprende carbonato de dietilo, etanol sin convertir, monoetilenglicol, carbonato de etileno sin convertir y la impureza 2-etoxietanol, se alimenta vía la línea 4 a una columna de destilación 5. En la columna de destilación 5, dicha mezcla es separada en una fracción de cabeza que comprende carbonato de dietilo, etanol y la impureza 2-etoxietanol que se extrae vía la línea 6, y una fracción de cola que comprende monoetilenglicol y carbonato de etileno que se extrae vía la línea 7.

10 La corriente de cabeza de la columna de destilación 5 se envía a una columna de destilación 8, en la que se realiza la separación en etanol y carbonato de dietilo en presencia de un catalizador de transesterificación para efectuar la reacción de la impureza 2-etoxietanol con el carbonato de dialquilo para dar la impureza tipo carbonato éter, que comprende carbonato de etilo y 2-etoxietilo y posiblemente carbonato de di(2-etoxietilo), para obtener una corriente de cabeza que comprende alcanol y una corriente de cola que comprende carbonato de dialquilo y la impureza tipo carbonato éter.

15 El etanol se recupera de la columna de destilación 8 vía la línea 10 y vía la línea 1 se recicla al reactor 2. La corriente de cola de la columna de destilación 8 se somete a una destilación en la columna de destilación 14. El carbonato de dietilo es descargado vía la línea 15 y se recupera como producto, opcionalmente después de purificación adicional.

La corriente de cola de la columna de destilación 14 que comprende carbonato de dialquilo y la impureza tipo carbonato éter se recicla a la columna de destilación 5 vía la línea 16. Alternativamente, dicho reciclado puede realizarse vía las líneas 16 y 4 consecutivamente (no mostrado).

20 La corriente de cola de la columna de destilación 5 en la línea 7, corriente que además de monoetilenglicol y carbonato de etileno comprende la impureza tipo carbonato éter, se somete a destilación en la columna de destilación 11. En la columna de destilación 11 se extrae vía la línea 12 un producto de cabeza que comprende monoetilenglicol y la impureza tipo carbonato éter. Puesto que dicho producto de cabeza está contaminado con la impureza tipo carbonato éter, y posiblemente con algo de carbonato de etileno, puede considerarse que la purificación adicional incluye hidrólisis tal como se trató anteriormente (no mostrada en la Fig. 1).

25 Además, de la columna de destilación 11 se extrae una corriente de cola que comprende carbonato de etileno vía la línea 13, corriente que se recicla parcial o completamente, opcionalmente después de purificación adicional, al reactor 2 vía la línea 3.

30 Resumiendo, en la presente invención se convierte una impureza indeseada, es decir una impureza tipo alcoxi-alcanol, en un compuesto que puede separarse fácilmente del carbonato de dialquilo que contiene dicha impureza tipo alcoxi-alcanol. Se necesita una etapa adicional para separar el carbonato de dialquilo del contaminante recién formado, es decir de la impureza tipo carbonato éter, para obtener el carbonato de dialquilo puro. Tal separación adicional podría dar lugar a la pérdida de parte del carbonato de dialquilo. Sin embargo, reciclando al proceso la corriente que contiene el carbonato de dialquilo y la impureza tipo carbonato éter, se previene la disminución del rendimiento global de carbonato de dialquilo tanto como es posible.

35 Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar un carbonato de diarilo, que comprende poner en contacto, en presencia de un catalizador de transesterificación, un alcohol arílico con una corriente que contiene un carbonato de dialquilo, corriente de la cual se ha separado una impureza tipo alcoxi-alcanol según el procedimiento anteriormente mencionado.

40 Aún más, la presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar un carbonato de diarilo, que comprende las etapas (a) a (f) del procedimiento anteriormente mencionado y que adicionalmente comprende: (h) poner en contacto, en presencia de un catalizador de transesterificación, un alcohol arílico con la corriente de cabeza que comprende carbonato de dialquilo de la cuarta columna de destilación.

Preferiblemente, dicho carbonato de diarilo es carbonato de difenilo y dicho alcohol arílico es fenol.

45 El catalizador de transesterificación y las otras condiciones de transesterificación anteriormente descritas son igualmente aplicables a dicho procedimiento para fabricar un carbonato de diarilo.

La invención se ilustra adicionalmente mediante el siguiente ejemplo.

### Ejemplo

50 En un matraz de fondo redondo se colocaron bajo atmósfera de nitrógeno 30 g de carbonato de dietilo (DEC), que contenía 0,8% en peso de etil-oxitol (EtOEtOH; 2-etoxietanol), y 6,08 g de un catalizador heterogéneo que comprendía cinc. La suspensión resultante se agitó a presión atmosférica con un agitador magnético y se calentó a 100°C en un baño de aceite durante 235 minutos. El catalizador fue catalizador ZN-0312 T 1/8 (HT) suministrado por BASF, el cual es una mezcla de óxido de cinc (aproximadamente 65% en peso) y cromito de cinc (aproximadamente 35% en peso).

Se adaptó un condensador al matraz para evitar la evaporación de cualquier componente ligero de la mezcla de

## ES 2 459 493 T3

reacción. Al inicio y al final de experimento se tomaron muestras de la mezcla de reacción y se analizaron usando cromatografía GC. Los resultados de los análisis se indican en la tabla siguiente.

Componentes	Cantidad (% en peso) al inicio	Cantidad (% en peso) al final
EtOC(O)OEt (DEC)	99,2	98,0
EtOEtOH (etil-oxitol)	0,8	0
EtOC(O)OEtOEt	0	1,9
EtOEtOC(O)OEtOEt	0	Trazas

- 5 De los resultados de la tabla anterior parece que el contaminante 2-etoxietanol se convirtió cuantitativamente en carbonato de etilo y 2-etoxietilo y una cantidad traza de carbonato de di(2-etoxietilo). Las diferencias en el punto de ebullición entre el DEC y el carbonato de etilo y 2-etoxietilo y entre el DEC y el carbonato de di(2-etoxietilo) son tales (véase la segunda tabla en la descripción precedente a este ejemplo) que dichos carbonatos de mayor punto de ebullición pueden separarse fácilmente del DEC, dando lugar a DEC puro.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un alcanodiol y un carbonato de dialquilo, que comprende:
  - 5 (a) Hacer reaccionar un carbonato de alquileo y un alcohol en presencia de un catalizador de transesterificación para obtener una mezcla de reacción que comprende un carbonato de dialquilo, el alcohol sin convertir, un alcanodiol, el carbonato de alquileo sin convertir y una impureza tipo alcoxi-alcohol;
  - (b) Someter la mezcla de reacción a destilación en una primera columna de destilación para obtener una corriente de cabeza que comprende el carbonato de dialquilo, el alcohol y la impureza tipo alcoxi-alcohol, y una corriente de cola que comprende el alcanodiol y el carbonato de alquileo;
  - 10 (c) Someter a destilación la corriente de cola de la primera columna de destilación en una segunda columna de destilación para obtener una corriente de cabeza que comprende el alcanodiol y una corriente de cola que comprende el carbonato de alquileo;
  - (d) Someter la corriente de cabeza de la primera columna de destilación a destilación en una tercera columna de destilación en presencia de un catalizador para efectuar la reacción de la impureza tipo alcoxi-alcohol con el carbonato de dialquilo para dar una impureza tipo carbonato éter, para obtener una corriente de cabeza que comprende el alcohol y una corriente de cola que comprende el carbonato de dialquilo y la impureza tipo carbonato éter; y
  - 15 (e) Someter la corriente de cola de la tercera columna de destilación a destilación en una cuarta columna de destilación para obtener una corriente de cabeza que comprende el carbonato de dialquilo y una corriente de cola que comprende el carbonato de dialquilo y la impureza tipo carbonato éter; y
  - 20 (f) Reciclar la corriente de cola de la cuarta columna de destilación a la primera columna de destilación.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el carbonato de dialquilo es un carbonato de dialquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), preferiblemente carbonato de dietilo.
- 25 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador en la etapa (d) es un catalizador heterogéneo, preferiblemente un catalizador heterogéneo que comprende cinc.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el carbonato de alquileo es carbonato de etileno, el alcohol sin convertir es etanol, el carbonato de dialquilo es carbonato de dietilo, el alcanodiol es monoetilenglicol y la impureza tipo alcoxi-alcohol es 2-etoxietanol.
- 30 5. Procedimiento para fabricar un carbonato de diarilo, que comprende las etapas (a) a (f) según el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, y que adicionalmente comprende: (h) poner en contacto, en presencia de un catalizador de transesterificación, un alcohol arílico con la corriente de cabeza que comprende carbonato de dialquilo de la cuarta columna de destilación.
- 35 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el carbonato de diarilo es carbonato de difenilo y el alcohol arílico es fenol.

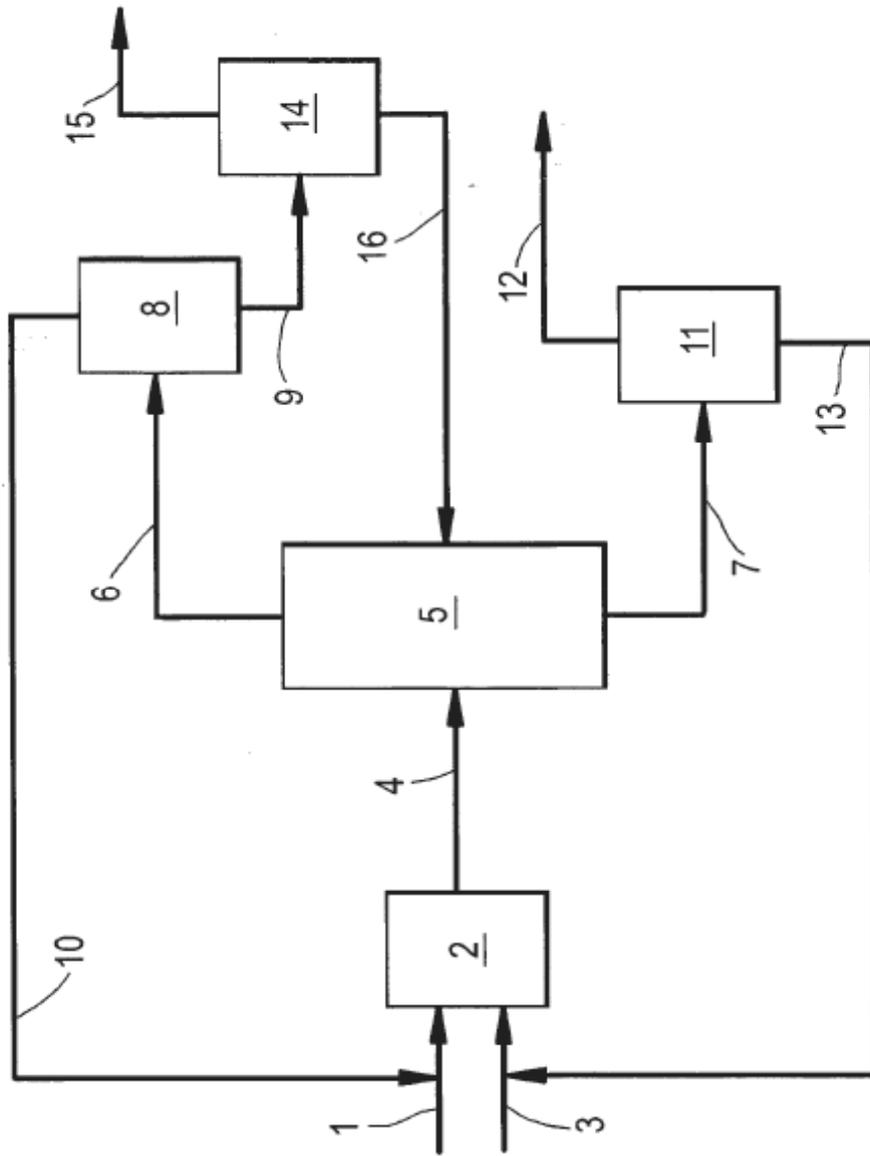


Fig.1