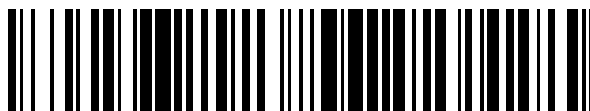


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 478 825**

51 Int. Cl.:

**C07C 68/06** (2006.01)

**C07C 69/96** (2006.01)

**C07C 29/12** (2006.01)

**C07C 31/20** (2006.01)

**C07C 27/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2009 E 09742069 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014 EP 2279163**

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

30 Prioridad:

**06.05.2008 EP 08155698**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.07.2014**

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;  
BOELENS, MINNE y  
VAN DER HEIDE, EVERT**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 478 825 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 alquilenocarbonato y un alcohol.

5 Estos procedimientos de transesterificación son conocidos. Según estos procedimientos de transesterificación conocidos, la reacción del alcohol con el alquilenocarbonato tiene que ser efectuada en presencia de un catalizador de transesterificación. Véase, por ejemplo, el documento US-A-5.359.118. Este documento describe un procedimiento en el que los di(alquilC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonatos son preparados mediante transesterificación de un alquilenocarbonato con alcohol de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Para ello, el alquilenocarbonato y el alcohol se hacen reaccionar en presencia de un catalizador de transesterificación. El catalizador habitualmente es homogéneo, aunque se sugiere también el uso de catalizadores heterogéneos.

El documento WO2003033450 describe también un procedimiento en el que un carbonato cíclico y un alcohol monohidroxilado alifático se hacen reaccionar en presencia de un catalizador de transesterificación.

15 Es deseable, en un procedimiento para la preparación de un alcanodiol y un carbonato de dialquilo a partir de un alquilenocarbonato y un alcohol, hacer reaccionar el alcohol con el alquilenocarbonato en ausencia de un catalizador de transesterificación.

Sorprendentemente, se encontró que en una primera fase de este procedimiento, el alcohol se puede hacer reaccionar de hecho con alquilenocarbonato en ausencia de un catalizador de transesterificación, con una conversión y selectividad atractivas, dando lugar esta reacción a una mezcla que comprende hidroxialquilalquilcarbonato, alcohol sin convertir y alquilenocarbonato sin convertir. Además, se encontró que en una segunda fase, la conversión adicional de la mezcla que comprende hidroxialquilalquilcarbonato, alcohol y alquilenocarbonato es presencia de un catalizador de transesterificación da lugar a una mezcla que comprende el alcanodiol y el carbonato de dialquilo, mezcla a partir de la cual puede ser recuperado el alcanodiol y el carbonato de dialquilo.

25 Consecuentemente, 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 alquilenocarbonato y un alcohol a una temperatura de 10 a 200 °C, a una presión de  $5 \times 10^4$  a  $5 \times 10^6$  N/m<sup>2</sup> (0,5 a 50 bares) y en ausencia de un catalizador de transesterificación, para obtener una mezcla que comprende hidroxialquilalquilcarbonato, alcohol y alquilenocarbonato;

30 (b) poner en contacto la mezcla que comprende hidroxialquilalquilcarbonato, alcohol y alquilenocarbonato con un catalizador de transesterificación a una temperatura de 10 a 200 °C y una presión de  $5 \times 10^4$  a  $5 \times 10^6$  N/m<sup>2</sup> (0,5 a 50 bares), para obtener una mezcla que comprende el alcanodiol y el carbonato de dialquilo;

(c) recuperar el alcanodiol y el carbonato de dialquilo a partir de la mezcla que comprende el alcanodiol y el carbonato de dialquilo.

35 La preparación de un alcanodiol y un carbonato de dialquilo a partir de un alquilenocarbonato y un alcohol implica un mecanismo de reacción de transesterificación que comprende dos etapas. En una primera etapa, el alquilenocarbonato reacciona con una molécula del alcohol para producir un intermedio, a saber, el hidroxialquilalquilcarbonato. En una segunda etapa, otra molécula del alcohol reacciona con dicho hidroxialquilalquilcarbonato para producir el carbonato de dialquilo y alcanodiol deseados.

40 Se ha encontrado ahora que dicho hidroxialquilalquilcarbonato intermedio es fácilmente obtenido en ausencia de un catalizador de transesterificación. Con la ausencia de un catalizador de transesterificación en la etapa (a) del presente procedimiento, se quiere decir que en dicha etapa (a) la cantidad de catalizador de transesterificación es como máximo de 100 partes por millón en peso (ppmp), basada en el alquilenocarbonato. Preferentemente, dicha cantidad máxima de catalizador de transesterificación es de 50 ppmp, más preferentemente 10 ppmp e incluso más preferentemente 1 ppmp. Lo más preferente, no está presente nada de catalizador de transesterificación detectable en el alquilenocarbonato y/o alcohol. Además, preferentemente, con la ausencia de un catalizador de transesterificación en la etapa (a) del presente procedimiento se quiere decir que en dicha etapa (a) no se añade ningún catalizador de transesterificación al alquilenocarbonato y/o alcohol.

45 Además de dicho hidroxialquilalquilcarbonato intermedio, se pueden formar algunas cantidades de los productos de alcanodiol y carbonato de dialquilo en ausencia de catalizador de transesterificación. Por lo tanto, una ventaja del presente procedimiento es que se lleva a cabo parcialmente en ausencia de un catalizador. Una ventaja de no usar un catalizador de transesterificación es que se forma menos o nada de subproductos. Esto se demuestra en los ejemplos siguientes, en los que se ilustra adicionalmente la etapa (a) del procedimiento de la presente invención.

55 Ejemplos de subproductos que se pueden formar en general cuando está presente un catalizador de transesterificación son oligómeros del alcanodiol, por ejemplo, dietilenglicol (DEG) y trietilenglicol (TEG) en el caso de que el alquilenocarbonato sea etileno-carbonato o dipropilenglicol (DPG) y tripropilenglicol (TPG) en el caso de que el alquilenocarbonato sea propileno-carbonato. Ejemplos adicionales de estos subproductos son subproductos

de éteres, por ejemplo, 2-etoxietanol (oxitol) en el caso de que el alquileo-carbonato sea etileno-carbonato y el alcohol sea etanol, o 1-etoxipropan-2-ol y 2-etoxipropan-1-ol en el caso de que el alquileo-carbonato sea propileno-carbonato y el alcohol sea etanol.

5 Las etapas (a) y (b) del presente procedimiento se pueden llevar a cabo en el mismo reactor. En este caso, el catalizador de transesterificación necesario para la etapa (b) sólo es añadido a la mezcla de reacción en el momento en que se ha conseguido cierta conversión del alquileo-carbonato en el hidroxialquil-alquil-carbonato.

10 Sin embargo, preferentemente, dichas etapas (a) y (b) se llevan a cabo en dos reactores diferentes dispuestos en serie. En el primer reactor, el alquileo-carbonato y el alcohol se hacen reaccionar en ausencia de un catalizador de transesterificación, para obtener una mezcla que comprende hidroxialquil-alquil-carbonato, alcohol y alquileo-carbonato. La mezcla que comprende hidroxialquil-alquil-carbonato, alcohol y alquileo-carbonato es enviada, adecuadamente mediante un conducto desde dicho primer reactor a dicho segundo reactor. Además, en dicho segundo reactor, se proporciona un catalizador de transesterificación. Poniendo en contacto en dicho segundo reactor la mezcla que comprende hidroxialquil-alquil-carbonato, alcohol y alquileo-carbonato con el catalizador de transesterificación, tiene lugar una conversión adicional para obtener una mezcla que comprende el alcanodiol y el carbonato de dialquilo.

15 Ventajosamente, este procedimiento en el que dichas etapas (a) y (b) se llevan a cabo en dos reactores diferentes dispuestos en serie, se puede llevar a cabo de forma continua.

20 Además, una ventaja de comenzar con la reacción de transesterificación en un primer reactor antes de la alimentación a un segundo reactor que contiene catalizador de transesterificación, estando dispuestos dichos reactores en serie, es que a un contenido dado de catalizador y un tiempo de residencia en dicho segundo reactor, se puede obtener una conversión superior en el segundo reactor. Además, en el caso de que dicho segundo reactor funcione ya a una conversión en equilibrio, una ventaja de comenzar la reacción de transesterificación en el primer reactor es que el tamaño y/o contenido de catalizador en dicho segundo reactor se pueden reducir. Otras ventajas se refieren al control de la temperatura en el segundo reactor, como se explica con posterioridad.

25 En el caso de que se prefiera que sea posible mantener una temperatura constante en la totalidad del reactor, por ejemplo en un reactor de flujo pistón, se debe evitar la formación de zonas en las que la temperatura sea superior o inferior a la temperatura ajustada o media para la totalidad del reactor. En el caso de la reacción de transesterificación de dos etapas de alquileo-carbonato con un alcohol que produce primero el hidroxialquil-alquil-carbonato intermedio y en segundo lugar el carbonato de dialquilo y alquilenglicol, dichas reacciones de transesterificación consecutivas pueden tener distintos comportamientos termodinámicos (exotérmico, termodinámicamente neutro o endotérmico). En un procedimiento en el que dichas reacciones de transesterificación consecutivas se realicen en el mismo reactor, por ejemplo, en un reactor de flujo pistón, una diferencia en el comportamiento termodinámico entre las dos reacciones podría conducir a la formación de zonas en las que la temperatura es superior o inferior a la temperatura ajustada o media de la totalidad del reactor. Sin embargo, en un caso en el que la primera reacción de transesterificación se realiza de forma parcial o completa en un primer reactor separado, y la segunda reacción de transesterificación se realiza de forma parcial o completa en un segundo reactor separado, como es posible en el procedimiento de la presente invención, el control de la temperatura en el segundo reactor se puede llevar a cabo de forma tal que las zonas en las que la temperatura es superior o inferior a la temperatura ajustada o media para la totalidad del reactor son eliminadas de forma parcial o total.

40 Dicho primer reactor puede ser un recipiente provisto con medios de mezcladura en el que el alquileo-carbonato y el alcohol se mezclan en ausencia de un catalizador de transesterificación antes de que la mezcla sea enviada al segundo reactor que contiene un catalizador de transesterificación. El tiempo de residencia en dicho primer reactor es de aproximadamente 1 minuto a 500 horas. El tiempo de residencia en dicho segundo reactor es también de aproximadamente de 1 minuto a 500 horas.

45 Dicho segundo reactor puede ser una columna de destilación reactiva, como se describe en el documento US-A-5.359.118. Esto supondría que la reacción se lleva a cabo a contracorriente. La columna de destilación puede contener platos con tapas de burbujas, platos perforados o anillos de Raschig. El experto en la técnica apreciará que son posibles diversos tipos de rellenos de catalizador de transesterificación y diversas configuraciones de los platos. Han sido descritas columnas adecuadas, por ejemplo, en la publicación Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª ed. Vol. 334, pág. 321 ff, 1992. Preferentemente, la mezcla que comprende hidroxialquil-alquil-carbonato, alcohol sin convertir y alquileo-carbonato sin convertir procedente de la etapa (a) del presente procedimiento es alimentada a la parte media de la columna de destilación reactiva.

55 Pueden ser alimentados alcohol y/o alquileo-carbonato adicionales a la columna de destilación reactiva. El alquileo-carbonato tendrá generalmente un punto de ebullición superior al alcohol. En el caso de etileno- y propileno-carbonato, los puntos de ebullición atmosféricos están por encima de 240 °C. Por lo tanto, en general, el alquileo-carbonato adicional será alimentado a la parte superior de la columna y se alimentará alcohol adicional a la parte inferior de la columna. El alquileo-carbonato fluirá en dirección descendente y el alcohol fluirá en dirección ascendente. El alquileo-carbonato sin convertir, el hidroxialquil-carbonato y posiblemente el alquileo-carbonato adicional reaccionarán con el alcohol y se convertirán así en el alcanodiol y el carbonato de dialquilo.

60 Preferentemente, la etapa (b) del presente procedimiento se realiza de una manera a favor de corriente. Una forma

adecuada de actuar es llevar a cabo la reacción de una manera de flujo de goteo en el que la parte de reactantes en la fase de vapor y parte en la fase líquida gotean sobre un catalizador heterogéneo. Una forma más preferida de actuar en las etapas (a) y (b) del procedimiento de la presente invención es un reactor con solamente líquidos, un reactor sin un catalizador (para la etapa (a)) y un reactor con un catalizador (para la etapa (b)), estando dispuestos dichos reactores en serie. Una zona de reacción adecuada en este tipo es una zona de reacción de tipo conducto en la que la reacción se realiza de una manera en flujo pistón. Al menos, para dicha etapa (b), esto hará posible que la reacción se realice hasta su compleción virtual. Una posibilidad adicional es realizar las etapas (a) y (b) del procedimiento de la presente invención en dos reactores de depósito continuamente agitados (CSTR) separados, dispuestos en serie. En este último caso la materia efluente de los CSTR usada para realizar dicha etapa (b) es preferentemente sometida a una reacción posterior en un reactor de flujo pistón de forma que la reacción se realice hasta la compleción virtual. Durante dicha etapa (b), se pueden alimentar alcohol y/o alquileo-carbonato adicionales.

En la etapa (c) del presente procedimiento, el alcanodiol y el carbonato de dialquilo son recuperados de la mezcla que comprende el alcanodiol y el carbonato de dialquilo que se forman en la etapa (b). En un caso en que la mezcla que comprende el alcanodiol y el carbonato de dialquilo se forme en una columna de reacción reactiva, la separación estos dos compuestos tiene lugar ya en dicha propia columna. En general, el carbonato de dialquilo sale de la columna de reacción reactiva como parte de la corriente superior y el alcanodiol sale de la columna como parte de la corriente inferior. Dicha corriente superior y dicha corriente inferior son seguidamente sometidas a procedimientos de separación adicionales con el fin de separar el carbonato de dialquilo del alcohol sin convertir y para separar el alcanodiol del alquileo-carbonato sin convertir, respectivamente.

En otros casos, cuando no se use ninguna columna de destilación reactiva en la etapa (b) del presente procedimiento, la mezcla que comprende el alcanodiol y el carbonato de dialquilo tiene que ser sometida a un procedimiento de separación separado. Dicha separación se puede realizar en una primera columna de destilación, en la que la corriente de la parte superior de dicha columna de destilación comprende el carbonato de dialquilo alcohol sin convertir y la corriente de la parte inferior de dicha columna de destilación comprende el alcanodiol y alquileo-carbonato sin convertir. Dichas condiciones de destilación en dicha primera columna de destilación son una presión de 0,05 a 1,0 bar y una temperatura de 40 a 200 °C.

En una segunda columna de destilación el carbonato de dialquilo es recuperado de dicha corriente superior y, en una tercera columna de destilación, el alcanodiol es recuperado de dicha corriente inferior.

Dicha destilación en dicha segunda columna de destilación se puede conseguir adecuadamente a presiones que varían en el intervalo desde presión subatmosférica hasta presión superatmosférica. Adecuadamente, la presión puede variar 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 preferentemente, las condiciones en dicha destilación incluyen una presión que varía en el intervalo de 0,1 a 1,5 bar y temperatura que varía en el intervalo de 35 a 150 °C.

Cuando el carbonato de dialquilo y el alcohol forman un azeótropo puede ser ventajoso usar una destilación extractiva en dicha segunda columna de destilación, usando extractante para facilitar la separación entre el carbonato de dialquilo y el alcohol. El extractante se puede seleccionar entre muchos compuestos, en particular, alcoholes como fenol o éteres como anisol. Sin embargo, es preferido emplear un alquileo-carbonato como extractante. Lo más ventajoso es obtener la separación en presencia del alquileo-carbonato que está siendo usado como material de partida.

El carbonato de dialquilo recuperado, opcionalmente puede ser adicionalmente purificado. Esta purificación adicional puede comprender una etapa de destilación adicional o una etapa de intercambio iónico, como se describe en el documento US-A-5.455.368.

Dicha destilación en dicha columna de destilación se puede conseguir adecuadamente a una presión de 0,01 a 0,4 bares y una temperatura de 100 a 200 °C. La fracción superior en esta destilación que contiene alcanodiol recuperado puede comprender otros compuestos, como alquileo-carbonato sin convertir, dependiendo de la precisión del corte de separación. Por lo tanto, el alcanodiol recuperado opcionalmente puede ser adicionalmente purificado.

El procedimiento de la presente invención incluye la transesterificación de un alquileo-carbonato con un alcohol. Los materiales de partida de la transesterificación se seleccionan preferentemente entre alquileo C2-C6-carbonato y alcoholes de C1-C4. Más preferentemente, los materiales de partida son etileno-carbonato o propileno-carbonato y metanol, etanol o isopropanol, lo más preferentemente etanol.

En la etapa (b) del presente procedimiento se requiere la presencia de un catalizador de transesterificación. Han sido descritos catalizadores de transesterificación homogéneos adecuados en el documento US-A-5.359.118 e incluyen hidruros, óxidos, hidróxidos, alcoholatos, amidas o sales de metales alcalinos, es decir, 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 está usando como materia de alimentación.

Otros catalizadores adecuados son sales de metales alcalinos como acetatos, propionatos, butiratos o carbonatos. Otros catalizadores adecuados se describen en el documento US-A-5.359.118 y las referencias mencionadas en el

mismo, como los documentos EP-A-274.953, US-A-3.803.201, EP-A-1082, y EP-A-180.387.

Como se indica en el documento US-A-5.359.118, es posible también emplear catalizadores heterogéneos. En el presente procedimiento, se prefiere el uso de catalizadores de transesterificación heterogéneos en la etapa (b) de la reacción de transesterificación. Los catalizadores heterogéneos adecuados incluyen resinas de intercambio iónico que contienen funcionales. Los grupos funcionales adecuados incluyen grupos amino terciario y grupos de amonio cuaternario y también grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico. Otros catalizadores adecuados incluyen silicatos alcalinos y alcalinotérreos. Han sido descritos catalizadores adecuados en los documentos US-A-4.062.884 y US-A-4.691.041. Preferentemente, el catalizador heterogéneo se selecciona entre resinas de intercambio iónico que comprenden una matriz de poliestireno y grupos funcionales amino terciario. Un ejemplo es Amberlist A-21 (de la empresa Rome & Haas) que comprende una matriz de poliestireno a la que están unidos N,N-dimetilamino. Se describen ocho clases de catalizadores de transesterificación, que incluyen resinas de intercambio iónico con grupos amino terciarios y amonio cuaternario en la publicación de J. F. Knifton et al., J. Mol. Catal, 67 (1991) 389ff.

Las condiciones de transesterificación en la etapa (a) y en la etapa (b) del presente procedimiento incluyen una temperatura de 10 a 200 °C y una presión de 0,5 a 50 bares ( $5 \times 10^4$  a  $5 \times 10^6$  N/m<sup>2</sup>). Preferentemente, especialmente en un funcionamiento a favor de corriente, dicha presión varía en el intervalo de 1 a 20 bares, más preferentemente 1,5 a 20 bares, lo más preferentemente 2 a 15 bares y dicha temperatura varía en el intervalo de 30 a 200 °C, más preferentemente 40 a 170 °C, lo más preferentemente 50 a 150 °C.

Además, preferentemente se usa un exceso del alcohol sobre el alquileo-carbonato en la etapa (a) de la presente invención. La relación en moles de alcohol a alquileo-carbonato en dicha etapa (a) es adecuadamente de 1,01:1 a 25:1, preferentemente 2:1 a 20:1, más preferentemente 4:1 a 17:1, lo más preferentemente de 5:1 a 15:1. La cantidad de catalizador en la etapa (b) de la presente invención puede ser de 0,1 a 50% p basada en alquileo-carbonato (es decir, alquileo-carbonato total alimentado a la etapa (a) del presente procedimiento), preferentemente de 0,2 a 2% p. La velocidad espacial horaria en peso en las etapas (a) y (b) del presente procedimiento puede variar adecuadamente en el intervalo de 0,1 a 100 kg/kg.h.

El procedimiento de la presente invención puede ser empleado para una diversidad de materias de alimentación. El procedimiento está excelentemente adecuado para la preparación de monoetilenglicol (1,2-etanodiol), monopropilenglicol (1,2-propanodiol), dimetil-carbonato y/o dietil-carbonato y/o diisopropil-carbonato. El procedimiento es usado lo más ventajosamente para la producción de monoetilenglicol o propilenglicol y dietil-carbonato a partir de etileno-carbonato o propileno-carbonato y etanol.

En la figura se muestra un esquema de flujo para el procedimiento según la presente invención. Aunque el procedimiento se describirá para etanol como un alcohol adecuado y etileno-carbonato como el alquileo-carbonato, el experto en la técnica comprenderá que pueden ser análogamente usados otros alcoholes y alquileo-carbonatos.

El etanol se hace pasar a través de un conducto 1 en un reactor 2a. El reactor 2a puede ser adecuadamente un reactor de depósito continuamente agitado. El reactor 2a no contiene ningún catalizador de transesterificación. A través de un conducto 3 es alimentado también etileno-carbonato al reactor 2a minúscula. A través del conducto 4a, la mezcla de reacción del reactor 2a, que comprende hidroxietil-etil-carbonato, etanol y etileno-carbonato, es alimentada al reactor 2b. El reactor 2b minúscula puede ser adecuadamente un reactor de depósito continuamente agitado. Está presente un catalizador de transesterificación en el reactor 2b, catalizador que puede ser alimentado continuamente a dicho reactor. El catalizador puede ser mezclado con la mezcla en el conducto 4a o alimentado al reactor 2b a través de un conducto separado (no mostrado).

Un producto que comprende una mezcla de dietil-carbonato, etanol sin convertir, monoetilenglicol y etileno-carbonato sin convertir es retirada del reactor 2b a través de un conducto 4b. A través del conducto 4b, la mezcla se hace pasar a una columna 5 de destilación en la que el producto es separado en forma de una fracción superior que comprende dietil-carbonato y etanol, que es retirada a través del conducto 6, y una fracción inferior que comprende monoetilenglicol y etileno-carbonato que es retirada a través de un conducto 7. La mezcla que comprende dietil-carbonato y etanol en el conducto 6 se hace pasar a través de una columna 8 de destilación, en la que la mezcla es separada en forma de etanol y etil-carbonato. El dietil-carbonato es extraído a través del conducto 9 y recuperado en forma de producto, opcionalmente, después de una purificación adicional. El etanol es recuperado a través del conducto 10 y a través del conducto 1 es reciclado al reactor 2a.

La corriente inferior en el conducto 7 es sometida a destilación en una columna 11 de destilación. En la columna 11 de destilación, un producto superior que comprende monoetilenglicol es recuperado a través del conducto 12. Como el producto superior puede estar ligeramente contaminado con algo de etileno-carbonato, puede ser considerada una purificación adicional. El producto inferior de la columna 11 de destilación retirado a través del conducto 13 comprende etileno-carbonato. Dicho etileno-carbonato en el conducto 13 es reciclado, opcionalmente después de una purificación adicional, hacia el reactor 2a a través del conducto 3. Está previsto que el no usar catalizador de transesterificación, como en la etapa (a) del procedimiento de la presente invención, puede ser aplicado ventajosamente cuando el carbonato de dialquilo no es producido a partir de un alcohol y un alquileo(cíclico)-carbonato sino a partir de un alcohol y un dialquil(no cíclico)-carbonato, diaril-carbonato o alquil-aril-carbonato. Por ejemplo, en el caso de que se produzca dietil-carbonato haciendo reaccionar etanol con dimetil-carbonato, el etanol se puede hacer reaccionar con el dietil-carbonato en ausencia de un catalizador de transesterificación, en una primera etapa, dando lugar a una mezcla que comprende etil-metil-carbonato y seguidamente, en una segunda

etapa, la totalidad de dicho etil-metil-carbonato y cualquier dimetil-carbonato sin convertir pueden ser convertidos en dietil-carbonato.

La etapa (a) del procedimiento de la presente invención, en la que no se usa ningún catalizador de transesterificación, se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

## 5 Ejemplos

En estos experimentos, se usaron etileno-carbonato (eC; de la empresa Huntsman; pureza =99,99%) y etanol (EtOH, de la empresa Merck; pureza =99,9%) para producir mezclas de EtOH:eC a diferentes relaciones en moles. Estas relaciones en moles de EtOH:eC se muestran en la tabla siguiente. Se determinó la cantidad en moles de eC en la mezcla. Las mezclas no contenían ningún catalizador de transesterificación.

- 10 Se prepararon mezclas EtOH:eC en viales de vidrio tapados y se almacenaron en una estufa a una temperatura de 56 °C y bajo presión atmosférica (1 bar) durante un periodo de 86 horas. Después de retirarlas de la estufa, se determinaron las cantidades en moles de eC, de la mitad del producto de hidroxietil-etil-carbonato (HEEC) y del producto final de dietil-carbonato (DEC) mediante análisis de cromatografía de gases. A partir de estos datos, se calcularon la conversión de eC, la selectividad respecto a HEEC, la selectividad respecto a DEC y la selectividad respecto a un cierto dímero (véase también más abajo), como se muestra en la tabla siguiente.

mezcla	relación de EtOH:eC (moles)	conversión de eC (%) (1)	selectividad respecto a HEEC (%) (2)	selectividad respecto a DEC (%) (3)	selectividad respecto a dímero (%) (4)
1	1,9	14	93,9	2,8	3,3
2	3,7	22	94,1	2,8	3,1
3	5,6	26	94,2	3,3	2,5
4	12,9	33	90,8	7,1	2,1

(1) Conversión de eC:  $(([eC]_{t=0} - [eC]_{t=86}) / [eC]_{t=0}) \times 100$

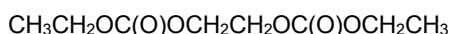
(2) Selectividad respecto a HEEC:  $([HEEC]_{t=86} / ([eC]_{t=0} - [eC]_{t=86})) \times 100$

(3) Selectividad respecto a DEC:  $([DEC]_{t=86} / ([eC]_{t=0} - [eC]_{t=86})) \times 100$

- 20 (4) Selectividad respecto a dímero (véase también más abajo):  $100 - \text{"selectividad respecto a HEEC"} - \text{"selectividad respecto a DEC"}$

A partir de la tabla anterior se observa que incluso aunque no estuviera presente catalizador de transesterificación, ventajosamente una parte relativamente grande de eC reaccionó EtOH en forma de HEEC, parte del cual reaccionó adicionalmente con EtOH en forma de DEC y monoetilenglicol (MEG). Cuanto mayor es la relación de EtOH:eC mayor es la conversión de eC.

- 25 Además, ventajosamente, se observó que además de HEEC, DEC y MEG, solamente se formó otro producto en pequeñas cantidades (mencionado en la tabla anterior como "dímero") a saber, un carbonato dímero que tiene la fórmula



carbonato dímero que se forma mediante reacción de dos moléculas de HEEC.

- 30 Sin embargo, no se detectaron los subproductos que se pueden formar cuando está presente un catalizador de transesterificación, como dietilenglicol (DEG), trietilenglicol (TEG) y oxitol (2-etoxietanol) en la totalidad de las mezclas anteriores. Se cree que en los casos en que está presente este catalizador, se favorece también la nueva reacción de eC en forma de óxido de etileno (EO) y dióxido de carbono. La reacción posterior de dicho EO con EtOH da lugar a oxitol y la reacción de dicho EO con MEG da lugar a DEG, y este DEG puede reaccionar adicionalmente con dicho EO en forma de TEG. Por lo tanto, una ventaja de la presente invención es que a través de la ausencia de catalizador en la etapa (a), tienen que ser separados menos subproductos de los productos finales deseados.

- 35 La formación del carbonato dímero anteriormente mencionado no da lugar a una pérdida de producto deseado, porque en la etapa (b) del procedimiento de la presente invención en la que se lleva a cabo la reacción de transesterificación en presencia de un catalizador o en la posterior etapa (c) en la que la mezcla de dicha etapa (b) es sometida a un procedimiento de tratamiento que incluye destilación de columnas de destilación, el carbonato dímero puede ser convertido en DEC y MEG o en compuestos que, posiblemente después de reciclar, pueden ser convertidos en DEC y MEG. Por ejemplo, la reacción del carbonato dímero con 2 moléculas de EtOH o MEG da lugar a 2 moléculas de DEC o HEEC, respectivamente, y 1 molécula de MEG. Además, por ejemplo, la reacción del carbonato dímero con 1 molécula de EtOH o MEG da lugar a 1 molécula de DEC o HEEC, respectivamente, 1 molécula de eC y 1 molécula de EtOH. El HEEC es un intermedio para DEC y MEG. Alternativamente, el HEEC puede volver a reaccionar en forma de eC y EtOH.

5 Por lo tanto, los únicos formados en los experimentos de estos ejemplos en los que se realizó la etapa (a) del procedimiento de la presente invención en ausencia de un catalizador, son el alcanodiol y carbonato de dialquilo y productos que pueden ser convertidos en una fase posterior en dichos productos deseados, en la etapa (b) del procedimiento de la presente invención en la que la transesterificación se lleva a cabo en presencia de un catalizador o en la posterior (c) en la que mezcla de dicha etapa (b) es sometida a un procedimiento de tratamiento. Consecuentemente, los experimentos de estos ejemplos han mostrado que no hay pérdida de material de partida y de producto deseado en la etapa (a) del presente procedimiento.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la preparación de un alcanodiol y un carbonato de dialquilo que comprende:
  - 5 (a) hacer reaccionar un alquileo-carbonato y un alcohol a una temperatura de 10 a 200 °C, a una presión de  $5 \times 10^4$  a  $5 \times 10^6$  N/m<sup>2</sup> y en ausencia de un catalizador de transesterificación, para obtener una mezcla que comprende hidroxialquil-alquil-carbonato, alcohol y alquileo-carbonato;
  - (b) poner en contacto la mezcla que comprende hidroxialquil-alquil-carbonato, alcohol y alquileo-carbonato con un catalizador de transesterificación a una temperatura de 10 a 200 °C y una presión de  $5 \times 10^4$  a  $5 \times 10^6$  N/m<sup>2</sup>, para obtener una mezcla que comprende el alcanodiol y el carbonato de dialquilo; y
  - 10 (c) recuperar el alcanodiol y el carbonato de dialquilo a partir de la mezcla que comprende el alcanodiol y el carbonato de dialquilo.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las etapas (a) y (b) se llevan a cabo en dos reactores diferentes dispuestos en serie.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, que se lleva a cabo de forma continua.
4. Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, en el que la etapa (a) se lleva a cabo en un reactor que es un  
15 recipiente provisto con medios de mezcladura.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura en la etapa (a) es de 30 a 200 °C.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación en moles de alcohol a alquileo-carbonato en la etapa (a) es de 2:1 a 20:1.
- 20 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de transesterificación en la etapa (b) es un catalizador heterogéneo.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el alquileo-carbonato es etileno-carbonato o propileno-carbonato y el alcohol es etanol.



