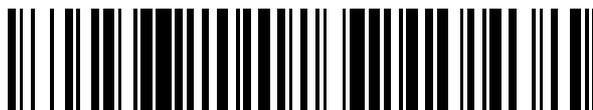


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 763**

51 Int. Cl.:

C07C 68/06 (2006.01)

C07C 69/96 (2006.01)

C07C 29/128 (2006.01)

B01D 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2010 E 10006116 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.11.2014 EP 2272819**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de carbonatos de dialquilo a partir de carbonatos de alquileo y alcoholes**

30 Prioridad:

26.06.2009 DE 102009030680

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

12.02.2015

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**RISSE, FRIEDHELM, DR.;
OOMS, PIETER, DR.;
DÜX, ANDRE;
GRÜNEWALD, MARCUS, DR.;
PANCUR, THOMAS, DR.;
SUSANTO, ARTHUR, DR.;
RONGE, GEORG, DR.;
VANDEN EYNDE, JOHAN y
WUYTACK, WIM**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 528 763 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de carbonatos de dialquilo a partir de carbonatos de alquileno y alcoholes

La presente invención se refiere a un procedimiento en continuo para la preparación de carbonatos de dialquilo inferiores como producto principal y alquilenglicol como producto secundario mediante transesterificación catalizada de un carbonato de alquileno cíclico (por ejemplo, carbonato de etileno o de propileno) con alcoholes inferiores, en donde la reacción del carbonato de alquileno se emprende con un alcohol que contiene carbonato de dialquilo en contracorriente, caracterizado porque tiene lugar una alimentación de una corriente que contiene al menos 99,55 % en peso de alcohol por debajo del punto de alimentación para el alcohol que contiene carbonato de dialquilo en una relación de distancia determinada entre los puntos de incorporación ya citados.

La preparación de carbonatos de dialquilo a partir de carbonato de alquileno cíclico y alcohol, en la que se genera simultáneamente alquilenglicol como producto secundario, se conoce y se describe en varios sitios. En el documento US 6.930.195 B2 se describió esta reacción de transesterificación catalizada como reacción en equilibrio en dos etapas. En la primera etapa de reacción reacciona el carbonato de alquileno cíclico con alcohol dando carbonato de hidroxialquilo como producto intermedio. El producto intermedio se hace reaccionar luego en la segunda etapa de reacción con ayuda de alcohol dando los productos: carbonato de dialquilo y alquilenglicol. Para el desarrollo de un procedimiento de preparación económicamente atractivo para carbonatos de dialquilo la calidad del producto secundario (alquilenglicol) juega un papel muy importante y decisivo además de la calidad del carbonato de alquilo. Se da por tanto la necesidad persistente de un procedimiento de preparación que pueda producir el alquilenglicol con un contenido en impurezas lo más bajo posible.

Para la realización técnica del procedimiento de preparación de carbonato de dialquilo se ha evidenciado como especialmente favorable el uso de una columna de destilación reactiva, que se describió entre otros en los documentos EP 569 812 A y EP 1 086 940 A. En el documento EP 569 812 A se alimenta de forma continua el carbonato de alquileno cíclico en la parte superior de la columna y el alcohol que contiene carbonato de dialquilo en la parte media o inferior de la columna. Además se alimenta por debajo de la alimentación del alcohol que contiene carbonato de dialquilo alcohol puro. La mezcla de bajo punto de ebullición que incluye el carbonato de dialquilo producido se retira en cabezas de la columna y la mezcla de alto punto de ebullición que incluye el alquilenglicol producido se retira en continuo en colas de la columna.

En el documento EP 1 086 940 se demostró la preparación del carbonato de dialquilo también con ayuda de una columna de destilación reactiva. A este respecto la disposición de los puntos de alimentación de productos de partida y de retirada de productos obtenidos a lo largo de la columna de destilación es similar a la del documento EP 569 812, excepto porque aquí se ha prescindido de la alimentación adicional de alcohol puro en la zona inferior de la columna.

El documento EP 1 967 242 A1 describe un procedimiento para la preparación de un carbonato de dialquilo y un diol a partir de un carbonato cíclico y de un alcohol alifático en el que se alimentan estos productos de partida en continuo a una columna de destilación de varias etapas. Pero las alimentaciones de metanol se incorporan con distintas composiciones en conjunto a la etapa 31.

Se constató que las dificultades en relación al mantenimiento del exigente requerimiento en calidad en el producto secundario alquilenglicol es especialmente sencillo y favorable de conseguir si el contenido en carbonato de alquileno no reaccionado es muy bajo ya no solo en las etapas de procesamiento subsiguientes sino ya tras la reacción de transesterificación.

Se ha evidenciado que las impurezas solo se pueden reducir con coste elevado (por ejemplo, energéticamente) con el uso de la disposición descrita en el documento EP 1 086 940 de puntos de alimentación de sustancias de partida. El uso adicional de un segundo punto de alimentación del alcohol por debajo del punto de alimentación para el alcohol que contiene carbonato de dialquilo no posibilita solo el mantenimiento de la pureza deseada de los productos. Además este procedimiento conocido requería el uso de alcohol puro en el segundo punto de alimentación de alcohol.

Persiste por tanto la necesidad de un procedimiento en continuo para la preparación de carbonatos de dialquilo inferiores como producto principal y alquilenglicol como producto secundario mediante transesterificación catalizada de un carbonato de alquileno cíclico con alcoholes inferiores, en el que las cantidades de carbonato de alquileno cíclico son lo más bajas posible.

El objetivo se consiguió de forma sorprendente de modo que la relación entre la distancia de punto de alimentación de carbonato de alquileno hasta el primer punto de alimentación de alcohol (véase la figura 1, distancia a) y la distancia de puntos de alimentación de carbonato de alquileno hasta el segundo punto de alimentación de alcohol (figura 1, distancia b) de 0,2 a 0,52, preferiblemente de 0,25 a 0,48, con especial preferencia de 0,28 a 0,44.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se usa para el primer punto de alimentación de alcohol un alcohol que contiene carbonato de dialquilo, cuyo contenido en carbonato de dialquilo es del 0,2 al 30 % en peso.

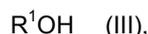
Es por tanto objetivo de la invención un procedimiento para la preparación en continuo de carbonato de dialquilo de fórmula (I)



5 en la que R^1 representa C_1-C_4 de cadena lineal o ramificada, así como también de alquilenglicol como producto secundario de fórmula (II)



en la que R^2 representa un alquilo C_2-C_4 , mediante reacción de un carbonato de alquileo cíclico con un alcohol de fórmula (III)



10 en la que R^1 tiene el significado anterior, en presencia de un catalizador

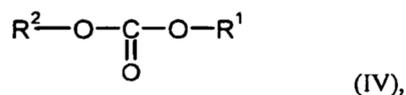
caracterizado porque la reacción se conduce en una columna en contracorriente, de modo que el carbonato de alquileo (1) cíclico se alimenta en la parte superior de la columna y un alcohol (3) que contiene carbonato de dialquilo, cuyo contenido en carbonato de dialquilo es preferiblemente del 0,2 al 30 % en peso, en la parte media o inferior de la columna y adicionalmente se prevé por debajo de la alimentación del alcohol que contiene carbonato de dialquilo un punto de alimentación adicional para una corriente (4) que contiene alcohol,

15 en donde la relación entre la distancia del punto de alimentación de carbonato de alquileo (1) al punto de alimentación del alcohol (3) que contiene carbonato de dialquilo y la distancia del punto de alimentación de carbonato de alquileo (1) al segundo punto de alimentación de alcohol (4) es de 0,20 a 0,52.

20 De forma sorprendente ya no es necesario en el procedimiento de acuerdo con la invención con mantenimiento de la relación de distancias citada, usar alcohol puro en el segundo punto de alimentación de alcohol inferior. A este respecto es suficiente por completo el uso de un alcohol puro en al menos el 90 % en peso, preferiblemente al menos el 95 % en peso, y con especial preferencia al menos el 99,5 % en peso. Se prefiere usar una pureza del alcohol de hasta el 99,99 % en peso.

25 Se prefieren partes en peso de carbonato de alquileo cíclico inferiores a 1000 ppm, con especial preferencia inferiores a 500 ppm, en la mezcla de alto punto de ebullición, que se retira en continuo por colas de la columna.

En el marco de la invención carbonatos de dialquilo producidos son preferiblemente aquellos de fórmula general (IV)



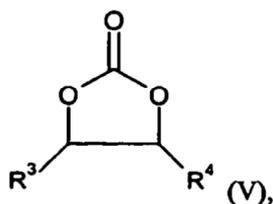
30 en la que R^1 y R^2 representan independientemente uno de otro alquilo C_1-C_{34} lineal o ramificado, dado el caso sustituido, preferiblemente alquilo C_1-C_6 , con especial preferencia alquilo C_1-C_4 . A este respecto R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes. Se prefieren R^1 y R^2 iguales.

35 Alquilo C_1-C_4 representa en el marco de la invención, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, alquilo C_1-C_6 , adicionalmente por ejemplo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, neopentilo, 1-etilpropilo, ciclohexilo, ciclopentilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo, alquilo C_1-C_{34} , adicionalmente por ejemplo, n-heptilo y n-octilo, pinaquilo, adamantilo, los mentilos, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo isoméricos. Lo mismo es válido para el resto alquilo correspondiente, por ejemplo, en restos aralquilo o alquilarilo. Restos alquileo en los restos hidroxialquilo o aralquilo o alquilarilo correspondientes representan, por ejemplo, restos alquileo correspondientes a los restos alquilo precedentes.

Los listados precedentes se tienen que entender a modo de ejemplo y no como limitación.

45 Carbonatos de dialquilo preferidos son carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de di(n-propilo), carbonato de di(isopropilo), carbonato de di(n-butilo), carbonato de di(sec-butilo), carbonato de di(terc-butilo) o carbonato de dihexilo. Son especialmente preferidos carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo. Es muy especialmente preferido el carbonato de dimetilo.

En el marco de la invención carbonatos de alquileo cíclicos usados son preferiblemente aquellos con la fórmula (V):



en donde en la fórmula R³ y R⁴ pueden significar independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₄ sustituido o no sustituido, alqueno C₂-C₄ sustituido o no sustituido o arilo C₆-C₁₂ sustituido o no sustituido y R³ y R⁴ junto con ambos átomos de C de los tres anillos un anillo carbocíclico saturado con 5 a 8 miembros de anillo.

5 Los carbonatos de alqueno cíclicos se hacen reaccionar con alcoholes de fórmula



significando R⁵ un alquilo C₁-C₄ de cadena lineal o ramificada.

Los catalizadores de transesterificación que se pueden usar de acuerdo con la invención son conocidos por el especialista en la técnica, por ejemplo, hidruros, óxidos, hidróxidos, alcoholatos, amidas o sales de metales alcalinos como litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, preferiblemente de litio, sodio y potasio, con especial preferencia de sodio y de potasio (documentos US 3.642.858 A, US 3 803 201 A, EP 1 082 A). Para el caso del uso de alcoholatos se pueden formar estos de acuerdo con la invención también in situ mediante uso de metales alcalinos elementales y el alcohol que reacciona de acuerdo con la invención. Sales de metales alcalinos pueden ser aquellas de ácidos orgánicos o inorgánicos, como de ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido benzoico, ácido esteárico, ácido carbónico (carbonatos o hidrogenocarbonatos), de ácido clorhídrico, ácido bromhídrico o yodhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico, ácido fosfórico, ácido prúsico, ácido rodanhídrico, ácido bórico, ácido cinámico, ácido C₁-C₄-estanoico o aminoácidos. De forma preferida se tienen en cuenta como compuestos de metales alcalinos los óxidos, hidróxidos, alcoholatos, acetatos, propionatos, benzoatos, carbonatos e hidrogenocarbonatos, de forma especialmente preferida se usan hidróxidos, alcoholatos, acetatos, benzoatos o carbonatos. Tales compuestos de metales alcalinos (dado el caso formados in situ a partir de metales alcalinos libres) se usan en cantidades del 0,001 al 2 % en peso, preferiblemente del 0,003 al 1,0 % en peso, con especial preferencia del 0,005 al 1,0 % en peso, referido a la mezcla de reacción que va a reaccionar.

Es posible de acuerdo con la invención añadir a aquellos compuestos de metal alcalino dado el caso sustancias complejantes. A modo de ejemplo son de citar éteres corona como dibenzo-18-corona-6, polietilenglicoles o criptandos que contienen nitrógeno bicíclicos.

Tales agentes complejantes se usan en cantidades del 0,1 al 200 % en moles, preferiblemente del 1 al 100 % en moles, referido al compuesto de metal alcalino.

Como catalizadores son adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención además de compuestos de talio I y de talio III, como los óxidos, hidróxidos, carbonatos, acetatos, bromuros, cloruros, fluoruros, formiatos, nitratos, cianatos, estearatos, naftenatos, benzoatos, ciclohexilfosfonatos, hexhidrobenzoatos, el ciclopentadieniltalio, metilato de talio, etilato de talio, preferiblemente óxido de TI-(I), hidróxido de TI-(I), carbonato de TI-(I), acetato de TI-(I), acetato de TI-(III), fluoruro de TI-(I), formiato de TI-(I), nitrato de TI-(I), naftenato de TI-(I) y metilato de TI-(I) (documento EP 1 083). Las cantidades de catalizador de talio no son especialmente críticas. Estas son por lo general del 0,0001 al 10 % en peso, preferiblemente del 0,001 al 1 % en peso, referido a la mezcla de reacción completa. En el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden usar además bases que contienen nitrógeno como catalizadores (documento US 4 062 884). Son de citar, por ejemplo, sec- o terc-aminas como trietilamina, tributilamina, metildibencilamina, dimetilciclohexilamina, entre otras.

Las cantidades usadas de acuerdo con la invención de bases que contienen nitrógeno se encuentran del 0,01 al 10 % en peso, preferiblemente del 0,1 al 5 % en peso, con especial preferencia del 0,1 al 1 % en peso, referido a la mezcla de reacción completa. Como catalizadores son de uso de acuerdo con la invención además compuestos del grupo de fosfinas, estibinas, arsinas o los compuestos de azufre y selenio divalentes así como sus sales de onio (documentos EP 180 387, US 4 734 519).

A modo de ejemplo son de citar los siguientes: tributilfosfina, trifenilfosfina, difenilfosfina, 1,3-bis-(difenilfosfino)propano, trifenilarsina, trimetilarsina, tributilarsina, 1,2-bis-(difenilarsino)etano, trifenilantimonio, sulfuro de difenilo, disulfuro de difenilo, selenuro de difenilo, halogenuro de tetrafenilfosfonio (Cl, Br, J), halogenuro de tetrafenilarsonio (Cl, Br, J), y (Cl, Br) y similares.

Las cantidades de uso de acuerdo con la invención de este grupo de catalizadores se encuentran en el intervalo del 0,1 al 10 % en peso, preferiblemente del 0,1 al 5 % en peso, con especial preferencia en el intervalo del 0,1 al 2 % en peso, referido a la mezcla de reacción completa.

Adicionalmente son de uso de acuerdo con la invención complejos o sales de estaño, titanio o circonio (documento US 4 661 609). Ejemplos de tales sistemas son ácido butilestanoico, metóxido de estaño, dimetilestano, óxido de dibutilestano, dilaurato de dibutilestano, hidruro de tributilestano, cloruro de tributilestano, etilhexanoato de estaño (II) alcóxidos de circonio (metilo, etilo, butilo), halogenuros de circonio (IV) (F, Cl, Br, J), nitratos de circonio, acetilacetato de circonio, alcóxidos de titanio (metilo, etilo, isopropilo), acetato de titanio, acetato de titanacetilo y similares.

Las cantidades de uso de acuerdo con la invención son del 0,1 al 10 % en peso, preferiblemente del 0,1 al 5 % en peso, referido a la mezcla completa.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden usar además catalizadores bifuncionales de fórmula (VI)



En estos catalizadores bifuncionales se expresa la relación molar de ambos componentes que se encuentran entre corchetes mediante los índices m y n. Estos índices pueden asumir independientemente uno de otro los valores de 0,001 a 1, preferiblemente de 0,01 a 1, con especial preferencia de 0,05 a 1 y con muy especial preferencia de 0,1 a 1. Dentro de los corchetes se encuentran sales neutras cada una de un catión y de un anión. Los índices a y b representan independientemente uno de otro números enteros de 1 a 5; los índices c y d significan independientemente uno de otro números enteros de 1 a 3, en correspondencia a los requerimientos de valencias de cationes y aniones para la formación de tales sales neutras. Además en (VI) A significa el catión de un metal, del tercer periodo y grupo IIa, del cuarto periodo y grupos IIa, IVa – VIIIa, Ib o IIb, del quinto periodo y grupos IIa, IVa–VIIa o IVb o bien del sexto periodo y grupos IIa–VIa del sistema periodo de elementos en la forma de periodos cortos.

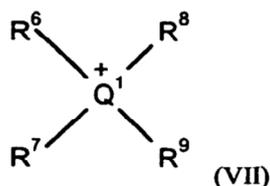
Los metales que se tienen en cuenta para el catión A se obtienen por el especialista en la técnica de las representaciones habituales del sistema periódico de elementos (Mendelejew) en la forma de periodos cortos. De forma preferida A se trata del catión de uno de los metales Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cu, Mn, Co, Ni, Fe, Cr, Mo, W, Ti, Zr, Sn, Hf, V y Ta, de forma preferida del catión de uno de los metales Mg, Ca, Zn, Co, Ni, Mn, Cu y Sn. Además de los cationes no complejantes de metales citados también se tienen en cuenta oxocomplejos de metales citados como, por ejemplo, titanilo TiO^{++} y cromilo CrO_2^{++} .

El anión X perteneciente al catión A es el de un ácido inorgánico u orgánico. Un ácido inorgánico u orgánico de este tipo pueden ser monobásico o dibásico o tribásico. Tales ácidos y sus aniones son conocidos por el especialista en la técnica. Ejemplos de aniones de ácidos monobásicos inorgánicos u orgánicos son: fluoruro, bromuro, cloruro, yoduro, nitrato, el anión de un ácido alcanocarboxílico con 1 a 18 átomos de C y benzoato; ejemplos de aniones de ácidos inorgánicos u orgánicos dibásicos son: sulfato, oxalato, succinato, fumarato, maleinato, ftalato y otros; ejemplos de aniones inorgánicos u orgánicos tribásicos son: fosfato o citrato. Aniones X preferidos en el catalizador de fórmula (VI) son: fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, nitrato, fosfato, formiato, acetato, propionato, oxalato, butirato, citrato, succinato, fumarato, maleinato, benzoato, ftalato, decanoato, estearato, palmitato y laurinato. Son aniones X especialmente preferidos: cloruro, bromuro, yoduro, acetato, laurinato, estearato, palmitato, decanoato, nitrato y sulfato.

Como catión B en los catalizadores de fórmula (VI) se tiene en cuenta uno del grupo de cationes alcalinos o alcalinotérreos, de cationes de amonio, fosfonio, arsonio o estibonio cuaternarios y de cationes de sulfonio ternarios.

Como cationes de metal alcalino(terreos) son de citar a este respecto: el catión de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio y bario, preferiblemente los cationes de metales alcalinos citados, con especial preferencia el catión de sodio y de potasio.

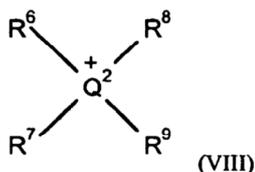
De forma preferida se tienen en cuenta como cationes B aquellos de fórmula (VII)



en la que

Q^1 representa N, P, As o Sb y

R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son independientemente uno de otro aralquilo C_1-C_{18} o C_7-C_{12} de cadena lineal o ramificada y pueden ser también uno de los restos R^6-R^9 . De forma especialmente preferida B es un catión de fórmula (VIII)



en la que,

Q^2 representa N o P, preferiblemente N.

5 De forma muy especialmente preferida en el marco de las fórmulas (VII) u (VIII) aparecen en las posiciones de restos R^6 , R^7 , R^8 y R^9 los restos R^{16} , R^{17} , R^{18} o R^{19} , que significan independientemente uno de otro alquilo C_1 - C_{18} o aralquilo C_7 - C_8 de cadena lineal o ramificada y uno de los restos R^{16} a R^{19} puede ser también fenilo. Adicionalmente de forma muy especialmente preferida aparecen en las posiciones de los restos R^{16} , R^{17} , R^{18} o bien R^{19} , los restos R^{26} , R^{27} , R^{28} o bien R^{29} , que significan independientemente uno de otro alquilo C_1 - C_8 o bencilo y uno de los restos R^{26} a R^{29} puede ser también fenilo.

10 Alquilo C_1 - C_{18} de cadena lineal o ramificada es, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, hexilo, octilo, dodecilo, hexadecilo u octadecilo. Alquilo preferido presenta de 1 a 12 átomos de C, alquilo especialmente preferido presenta de 1 a 8 átomos de C.

15 Aralquilo C_7 - C_{12} es, por ejemplo, bencilo, feniletilo, fenilpropilo, naftilmetilo o naftiletilo; aralquilo preferido es bencilo o feniletilo, con muy especial preferencia aralquilo es bencilo. Arilo C_6 - C_{12} es, por ejemplo, fenilo, naftilo o bifenilo, preferiblemente fenilo.

El anión Y en el catalizador de fórmula (VI) es un ion halogenuro como fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro, preferiblemente bromuro o yoduro, con especial preferencia yoduro. Este puede poseer sin embargo también el significado de otros aniones citados en X, si en el caso concreto de que el anión X sea bromuro o yoduro.

20 El catalizador bifuncional de fórmula (VI) se usa en una cantidad del 0,005 al 5 % en peso, preferiblemente del 0,01 al 3 % en peso, con especial preferencia del 0,01 al 1 % en peso, referido a la mezcla de transesterificación completa.

25 Estas cantidades de catalizador se diferencian parcialmente de las cantidades citadas en la bibliografía. Es especialmente sorprendente que en el procedimiento de acuerdo con la invención se puedan usar concentraciones relativamente altas de catalizadores efectivos basados en compuestos alcalinos, sin que se llegue a este respecto a reducciones de rendimiento y la conducción de la reacción llegue a desprendimientos de CO_2 y a la formación de polioles, como se conoce por ejemplo del documento DE-OS 2 740 243 y de la bibliografía ahí citada y del documento DE-OS 2 270 251. Esto también es una particularidad sorprendente del procedimiento de acuerdo con la invención.

30 Tales catalizadores se pueden añadir disueltos homogéneamente en la cabeza de la columna, pudiendo usarse como disolvente carbonato de alquileo, alquilenglicol, alcohol o carbonato de dialquilo, por ejemplo disolventes propios del sistema. Evidentemente es posible usar catalizadores de transesterificación no solubles, que se disponen sobre los platos intermedios o en medio de los cuerpos de relleno. En un caso de estos la dosificación de un catalizador disuelto se lleva a cabo por (2). Catalizadores heterogéneos adecuados son, por ejemplo:

35 resinas de intercambio iónico con grupos funcionales de terc-aminas, grupos amonio cuaternarios, siendo de citar, por ejemplo, como contraiones hidróxido, cloruro o hidrogenosulfato, grupos ácido sulfónico o grupos carboxilo, siendo de citar para ambos como contraiones, a modo de ejemplo, hidrógeno, metales alcalinos o metales alcalinotérreos. Estos grupos funcionales pueden estar unidos bien directamente o por cadenas inertes al polímero (documentos US 4.062.884 A, US 4.691.041 A, EP 298 167 A). Adicionalmente son de citar silicatos alcalinos o alcalinotérreos, impregnado sobre soportes de dióxido de silicio así como zeolitas intercambiadas con amonio.

40

El procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo de forma continua o discontinua. Se prefiere una forma de proceder en continuo.

45 En el procedimiento de acuerdo con la invención se usa(n) el(los) compuesto(s) de carbonato de alquileo cíclico(s) y el o los alcohol(es) preferiblemente en la relación molar de 1:0,1 a 1:40, con especial preferencia de 1:1,0 a 1:30, con muy especial preferencia de 1:2,0 a 1:20. A este respecto la relación molar dada no considera la recirculación del compuesto de carbonato de alquileo cíclico o alcohol a la columna de transesterificación por uno o varios condensador(es) de cabeza (véase en (b)) o uno o varios evaporador(es) de cola disponible(s) eventuales.

El catalizador se incorpora a la columna preferiblemente junto con la corriente que contiene el carbonato de alquileo cíclico en forma disuelta o suspendida a la columna de transesterificación por un punto de alimentación,

que está dispuesto por encima de los puntos de alimentación del alcohol. De forma alternativa el catalizador puede dosificarse también por separado, por ejemplo, en el alcohol, en el alquilenglicol o disuelto en un disolvente inerte adecuado. En el caso de uso de catalizadores heterogéneos se pueden usar estos en mezcla con los cuerpos de relleno citados, en forma adecuada en lugar de cuerpos de relleno o como carga en las plataformas de columna incorporados eventualmente.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en una columna de transesterificación. En formas de realización preferidas del procedimiento de acuerdo con la invención se puede someter la corriente de líquido obtenida de las colas de esta columna de transesterificación – dado el caso tras concentración - a una o varias etapas adicionales de una reacción adicional y/o purificación. Preferiblemente pueden realizarse algunas o todas las demás etapas en una o varias columnas adicionales.

Como columna de transesterificación o dado el caso dos o más columna(s) se tienen en cuenta por el especialista en la técnica columnas conocidas. Estas son, por ejemplo, columnas de destilación o bien de rectificación, preferiblemente columnas de destilación reactivas o de rectificación reactivas.

La columna de transesterificación contiene preferiblemente al menos una parte de refuerzo en la parte superior de la columna y al menos una zona de reacción por debajo de la parte de refuerzo. Cada dos secciones presenta independientemente una de otra preferiblemente respectivamente de 0 a 30, preferiblemente de 0,1 a 30 etapas teóricas. En formas de realización preferidas la columna de transesterificación presenta por debajo de una zona de reacción al menos una parte de rectificación.

La columna de transesterificación puede estar además configurada preferiblemente con uno varios evaporador(es) de colas. En la realización de la columna de transesterificación con una parte de rectificación se usa preferiblemente además un evaporador de colas, que evapora parcial o totalmente el líquido que sale de la parte de rectificación. Esta corriente de líquido evaporada total o parcialmente se recircula total o parcialmente de nuevo a la columna de transesterificación. En el caso de una forma de realización sin parte de rectificación se evapora total o parcialmente en un evaporador de colas dado el caso usado el líquido que abandona la zona de reacción y se recircula total o parcialmente de nuevo a la columna de transesterificación.

La o las parte(s) de refuerzo se pueden disponer en formas de realización preferidas junto con la o las parte(s) de reacción y dado el caso al menos una parte de rectificación en la columna de transesterificación. A este respecto se conduce la mezcla en forma de vapor que viene de la o las zona(s) de reacción desde abajo a una sección inferior de la parte de refuerzo o dado el caso a la parte de refuerzo inferior, en donde tiene lugar un agotamiento del carbonato de alquileno o alquilenglicol.

Por debajo de la zona de reacción y de una parte de rectificación dado el caso presente se obtiene una mezcla que contiene alquilenglicol, carbonato de alquileno en exceso o no reaccionado, alcohol, carbonato de dialquilo, catalizadores de transesterificación y compuestos de alto punto de ebullición que se generan o ya contenidos en las sustancias de partida. Con uso de una parte de rectificación se reduce el contenido en compuestos de bajo punto de ebullición como, por ejemplo, carbonato de dialquilo y alcohol, formándose en presencia del catalizador de transesterificación en determinadas circunstancias más carbonato de dialquilo y alquilenglicol. La energía que se requiere para ello se aporta preferiblemente por uno o varios evaporadores.

En todos los tramos de la columna de transesterificación, es decir, tanto en la parte de refuerzo y dado el caso en la parte de rectificación como también en la zona de reacción se pueden usar cuerpos de relleno o empaquetados ordenados. Los cuerpos de relleno o empaquetados ordenados que se van a usar son habituales para destilaciones como se describen, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, tomo 2, página 528 y siguientes. Como ejemplos de cuerpos de relleno son de citar anillos Raschig o Pall y Novalox, sillas Berl, Intalex o Torus, cuerpos Interpack y como ejemplos de empaquetados ordenados son de citar empaquetados de plancha o tejidos (como, por ejemplo, empaquetados BX, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak y empaquetado CY) de diversos materiales como vidrio, piedra, porcelana, acero inoxidable, plástico. Se prefieren cuerpos de relleno y empaquetados ordenados que presenten una gran superficie, una buena humectación así como suficiente tiempo de residencia de la fase líquida. Estos son, por ejemplo, anillos Pall y Novalox, sillas Berl, empaquetados BX, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak y empaquetados CY.

De forma alternativa son adecuadas también plataformas de columna como, por ejemplo, plataformas de orificios, campanas, válvulas, túnel. En la o las zona(s) de reacción de la columna de transesterificación son especialmente preferidas plataformas de columna con altos tiempos de residencia con buen intercambio de sustancias, por ejemplo, plataformas de campanas, válvulas o túnel con altos rebosaderos. El índice de plataforma teórico de la zona de reacción es preferiblemente de 3 a 50, con especial preferencia de 10 a 50 y con muy especial preferencia de 10 a 40. La retención de líquido es preferiblemente del 1 al 80 %, con especial preferencia del 5 al 70 % y con muy especial preferencia del 7 al 60 % del volumen interior de la columna de la zona de reacción. El dimensionado exacto de la(s) zona(s) de reacción, dado el caso de la parte de rectificado que se usa y de o de las parte(s) de refuerzo se puede llevar a cabo por el especialista en la técnica.

La temperatura de la(s) zona(s) de reacción se encuentra preferiblemente en el intervalo de 20 a 200 °C, con especial preferencia de 40 a 180 °C, con muy especial preferencia de 50 a 160 °C. Es ventajoso llevar a cabo la transesterificación de acuerdo con la invención no solo a presión normal, sino también a presión elevada o reducida. La presión de la zona de reacción se encuentra por tanto preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 20 bar, con especial preferencia de 0,3 a 10 bar, con muy especial preferencia de 0,4 a 5 bar. Los datos de presión indicados en lo precedente y a continuación se tratan - en tanto no se indique explícitamente otra cosa - de datos de presión absolutos.

El procedimiento de acuerdo con la invención se aclara parcialmente con ayuda de la figura 1 a modo de ejemplo. En ella significan:

- 10 1. Corriente, que contiene carbonato de alquileo cíclico.
2. Corriente que contiene el catalizador como suspensión o disuelto en una sustancia propia del sistema (en el caso que se use en el procedimiento un catalizador homogéneo); son sustancias propias del sistema: carbonato de alquileo, alcohol, carbonato de dialquilo o alquilenglicol
- 15 3. Corriente, que contiene alcohol y carbonato de dialquilo en pequeñas proporciones
4. Corriente, que contiene alcohol
5. Corriente de bajo punto de ebullición, que contiene entre otros carbonato de dialquilo y alcohol
6. Corriente de alto punto de ebullición, que contiene entre otros alquilenglicol, carbonato de alquileo, alcohol, compuestos poco volátiles y trazas de otros compuestos secundarios y dado el caso catalizador
 - a distancia entre puntos de alimentación del carbonato de alquileo y corriente 3
 - 20 b distancia entre puntos de alimentación del carbonato de alquileo y corriente 4

La figura 1 muestra una columna de transesterificación, a la que alimentan tres corrientes de sustancias de partida, es decir, una corriente 1 que contiene carbonato de alquileo cíclico, el alcohol y en pequeñas cantidades la corriente 3 que contiene carbonato de dialquilo y la corriente 4 que contiene alcohol en alta concentración a la parte de una zona de reacción RZ en el sentido de una transesterificación en contracorriente y se hacen reaccionar dando carbonatos de alquilo y alquilenglicoles.

Las corrientes 3 y 4 se conducen en contracorriente respecto a la corriente 1. La corriente 1 se alimenta como líquido a la columna de transesterificación, mientras que las corrientes 3 y 4 se conducen a la corriente en forma de gas y dado el caso ligeramente calentadas a la columna. Según cada fuente de sustancias de partida usadas estos contienen impurezas típicas correspondientes. La corriente 3 contiene como componente principal alcohol y por ejemplo del 0 al 40 % en peso, preferiblemente del 0,1 al 35 % en peso y con especial preferencia del 0,2 al 30 % en peso de carbonato de dialquilo. Otros componentes de la corriente 3 presentan en suma < 1 % en peso de proporción. La corriente 4 presenta en consecuencia una proporción > 90 % en peso, preferiblemente > 95 % en peso y con especial preferencia > 99 % en peso de alcohol.

La relación molar del carbonato de alquileo alimentado a la columna por la corriente 1 respecto a la cantidad total del alcohol alimentado por la corriente 3 y 4 es de 1:0,1 a 1:40, con especial preferencia de 1:1,0 a 1:30, y con muy especial preferencia de 1:2,0 a 1:20. La cantidad total del alcohol alimentado por las corrientes 3 y 4 está repartida en la relación de la corriente 4 respecto a la corriente 3 como 1:1 a 1:15, preferiblemente 1:1,2 a 1:12, con especial preferencia 1:1,4 a 1:8.

La relación molar de catalizador alimentado por la corriente 2 a la columna respecto a la corriente 1 de carbonato de alquilo es del 0,01 al 2 % en moles, preferiblemente del 0,02 al 1,8 % en moles, con especial preferencia del 0,03 al 1,6 % en moles.

La columna en la figura 1 se compone de una parte de refuerzo que se encuentra sobre la zona de reacción, la zona de reacción propiamente y la parte de rectificación que se encuentra por debajo de la zona de reacción. La definición -geométrica- de la zona de reacción se constata mediante 2 elementos, la alimentación dispuesta más superiormente del carbonato de alquilo (corriente 1) y la alimentación dispuesta más inferiormente del alcohol (corriente 4). La reacción de carbonato de alquileo y alcohol dando carbonato de dialquilo y alquilenglicol es una reacción en equilibrio de dos etapas (véase, por ejemplo, el documento US 6930195 B2). Tanto la reacción directa como inversa no se limitan a la zona de reacción.

Los siguientes ejemplos sirven para la aclaración a modo de ejemplo de la invención y no se contemplan como limitantes.

Ejemplos

Ejemplo 1:

Se opera una columna de destilación reactiva constituida por una parte de refuerzo con 9 etapas teóricas, una zona de reacción con 25 cuerpos de reacción (retención de plataforma: 0,6 m³) y una parte de rectificación con 4 etapas

teóricas a una presión medida en cabezas de la columna de 400 mbar (absoluta) y una relación de recirculación de 0,66.

5 En la zona superior de la columna se dosifican directamente por encima de la primera plataforma de reacción en continuo 9000 kg/h de carbonato de etileno y 58 kg/h de una mezcla con un 33,3 % en peso de KOH y un 66,7 % en peso de etilenglicol. Entre el 8º y el 9º cuerpos de reacción se alimentan 21437 kg/h de una mezcla de vapor con un 83,7 % en peso de metanol y un 16,3 % en peso de carbonato de dimetilo. Adicionalmente a esto se alimentan en el extremo inferior de la zona de reacción 7146 kg/h de una mezcla de vapor con un 99,5 % en peso de metanol, un 0,45 % en peso de etilenglicol y 500 ppm de carbonato de dimetilo. Esto corresponde a una relación de distancia a/b de 0,36.

10 Un condensador parcial condensa la corriente de vapor en cabezas de la columna a 40 °C. Se obtiene tanto 6 kg/h de destilado en forma de vapor como también 30729 kg/h de destilado líquido con una composición del 59 % en peso de metanol y del 41 % en peso de carbonato de dimetilo, que se alimenta luego a las etapas de purificación.

El evaporador de colas se opera a 102 °C y se obtiene 7022 kg/h de producto de colas líquido, que comprende principalmente etilenglicol y entre otros 400 ppm de carbonato de etileno.

15 **Ejemplo comparativo 1:**

Se opera la misma columna de destilación reactiva que se describe en el ejemplo 1.

La columna se opera a una presión medida en cabezas de la columna de 400 mbar (absoluta) y una relación de recirculación de 0,66.

20 En la zona superior de la columna se dosifican directamente por encima de la primera plataforma de reacción en continuo 9000 kg/h de carbonato de etileno y 58 kg/h de una mezcla con un 33,3 % en peso de KOH y un 66,7 % en peso de etilenglicol. Entre el 14º y el 15º cuerpos de reacción se alimentan 21437 kg/h de una mezcla de vapor con un 83,7 % en peso de metanol y un 16,3 % en peso de carbonato de dimetilo. Adicionalmente a esto se alimentan en el extremo inferior de la zona de reacción 7146 kg/h de una mezcla de vapor con un 99,5 % en peso de metanol, un 0,45 % en peso de etilenglicol y 500 ppm de carbonato de dimetilo. Esto corresponde a una relación de distancia a/b de 0,06. La relación de cantidades entre el metanol y el carbonato de etileno alimentados en su totalidad se mantiene constante respecto al ejemplo 1.

25 Un condensador parcial condensa la corriente de vapor en cabezas de la columna a 40 °C. Se obtiene 6 kg/h de destilado tanto en forma de vapor como también 30727 kg/h de destilado líquido con una composición del 59 % en peso de metanol y del 41 % en peso de carbonato de dimetilo, que se alimenta luego a las etapas de purificación.

30 El evaporador de colas se opera a 102 °C y se obtiene 7024 kg/h de producto de colas líquido, que comprende principalmente etilenglicol y entre otros 1100 ppm de carbonato de etileno.

Ejemplo comparativo 2:

Se opera la misma columna de destilación reactiva que se describe en el ejemplo 1.

35 La columna se opera a una presión medida en cabezas de la columna de 400 mbar (absoluta) y una relación de recirculación de 0,66.

40 En la zona superior de la columna se dosifican directamente por encima de la primera plataforma de reacción en continuo 9000 kg/h de carbonato de etileno y 58 kg/h de una mezcla con un 33,3 % en peso de KOH y un 66,7 % en peso de etilenglicol. Entre el 10º y el 11º cuerpos de reacción se alimentan 25830 kg/h de una mezcla de vapor con un 87 % en peso de metanol y un 3 % en peso de carbonato de dimetilo. Se prescinde de otros puntos de alimentación de metanol. La relación de cantidades entre el metanol y el carbonato de etileno alimentados en su totalidad se mantiene constante respecto al ejemplo 1.

Un condensador parcial condensa la corriente de vapor en cabezas de la columna a 40 °C. Se obtiene 6 kg/h de destilado tanto en forma de vapor como también 27998 kg/h de destilado líquido con una composición del 64 % en peso de metanol y del 36 % en peso de carbonato de dimetilo, que se alimenta luego a las etapas de purificación.

45 El evaporador de colas se opera a 102 °C y se obtiene 7002 kg/h de producto de colas líquido, que comprende principalmente etilenglicol y entre otros 5000 ppm de carbonato de etileno.

Ejemplo comparativo 3:

Se opera la misma columna de destilación reactiva que se describe en el ejemplo 1.

50 La columna se opera a una presión medida en cabezas de la columna de 400 mbar (absoluta) y una relación de recirculación de 0,66.

ES 2 528 763 T3

- En la zona superior de la columna se dosifican directamente por encima de la primera plataforma de reacción en continuo 9000 kg/h de carbonato de etileno y 58 kg/h de una mezcla con un 33,3 % en peso de KOH y un 66,7 % en peso de etilenglicol. Entre el 19º y el 20º cuerpos de reacción se alimentan 29935 kg/h de una mezcla de vapor con un 83,7 % en peso de metanol y un 16,3 % en peso de carbonato de dimetilo. Se prescinde de otros puntos de alimentación de metanol. La relación de cantidades entre el metanol y el carbonato de etileno alimentados en su totalidad se mantiene constante respecto al ejemplo 1.
- 5
- Un condensador parcial condensa la corriente de vapor en cabezas de la columna a 40 °C. Se obtiene 6 kg/h de destilado tanto en forma de vapor como también 31938 kg/h de destilado líquido con una composición del 57,4 % en peso de metanol y del 42,6 % en peso de carbonato de dimetilo, que se alimenta luego a las etapas de purificación.
- 10
- El evaporador de colas se opera a 102 °C y se obtiene 7166 kg/h de producto de colas líquido, que comprende principalmente etilenglicol y entre otros un 5,3 % en peso de carbonato de etileno.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación en continuo tanto de carbonato de dialquilo de fórmula (I)



5 en la que R^1 representa C_1 - C_4 de cadena lineal o ramificada, así como también de alquilenglicol como producto secundario de fórmula (II)



en la que R^2 representa un alquilo C_2 - C_4 ,

mediante reacción de un carbonato de alquileo cíclico con un alcohol de fórmula (III)



10 en la que R^1 tiene el significado anterior, en presencia de un catalizador

caracterizado porque la reacción se conduce en una columna en contracorriente, de modo que el carbonato de alquileo (1) cíclico se alimenta en la parte superior de la columna y un alcohol (3) que contiene carbonato de dialquilo en la parte media o inferior de la columna y adicionalmente se prevé por debajo de la alimentación del alcohol que contiene carbonato de dialquilo un punto de alimentación adicional para una corriente (4) que contiene alcohol, en donde la relación entre la distancia del punto de alimentación de carbonato de alquileo (1) al punto de alimentación del alcohol (3) que contiene carbonato de dialquilo y la distancia del punto de alimentación de carbonato de alquileo (1) al segundo punto de alimentación de alcohol (4) es de 0,20 a 0,52.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación entre la distancia del punto de alimentación de carbonato de alquileo (1) al punto de alimentación del alcohol (3) que contiene carbonato de dialquilo a la distancia del punto de alimentación de carbonato de alquileo (1) al segundo punto de alimentación de alcohol (4) se encuentra en 0,28 a 0,44.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque en el alcohol (3) que contiene carbonato de dialquilo el contenido de carbonato de dialquilo se encuentra preferiblemente en el 0,2 al 30 % en peso.

25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como carbonato de alquileo cíclico se usa carbonato de etileno o de propileno.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como alcohol se usa metanol y como carbonato de dialquilo se usa carbonato de dimetilo.

30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en el segundo punto de alimentación de alcohol (4) inferior se incorpora al menos hasta el 90 % en peso, preferiblemente al menos hasta el 95 % en peso, y con especial preferencia al menos hasta el 99,5 % en peso de alcohol puro.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador homogéneo.

35 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque como catalizador se usa hidróxido de potasio o hidróxido de sodio.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la columna de reacción contiene al menos una parte de refuerzo en la parte superior de la columna y al menos una zona de reacción por debajo de la parte de refuerzo.

40 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la columna de transesterificación presenta por debajo de la zona de reacción al menos una parte de rectificación.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la temperatura de la(s) zona(s) de reacción se encuentra en el intervalo de 20 a 200 °C y la presión en cabezas de la columna en el intervalo de 0,4 a 5 bar.

45 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el(los) compuesto(s) de carbonato de alquileo y el o los alcohol(es) se usan en la relación molar de 1:2,0 a 1:20.

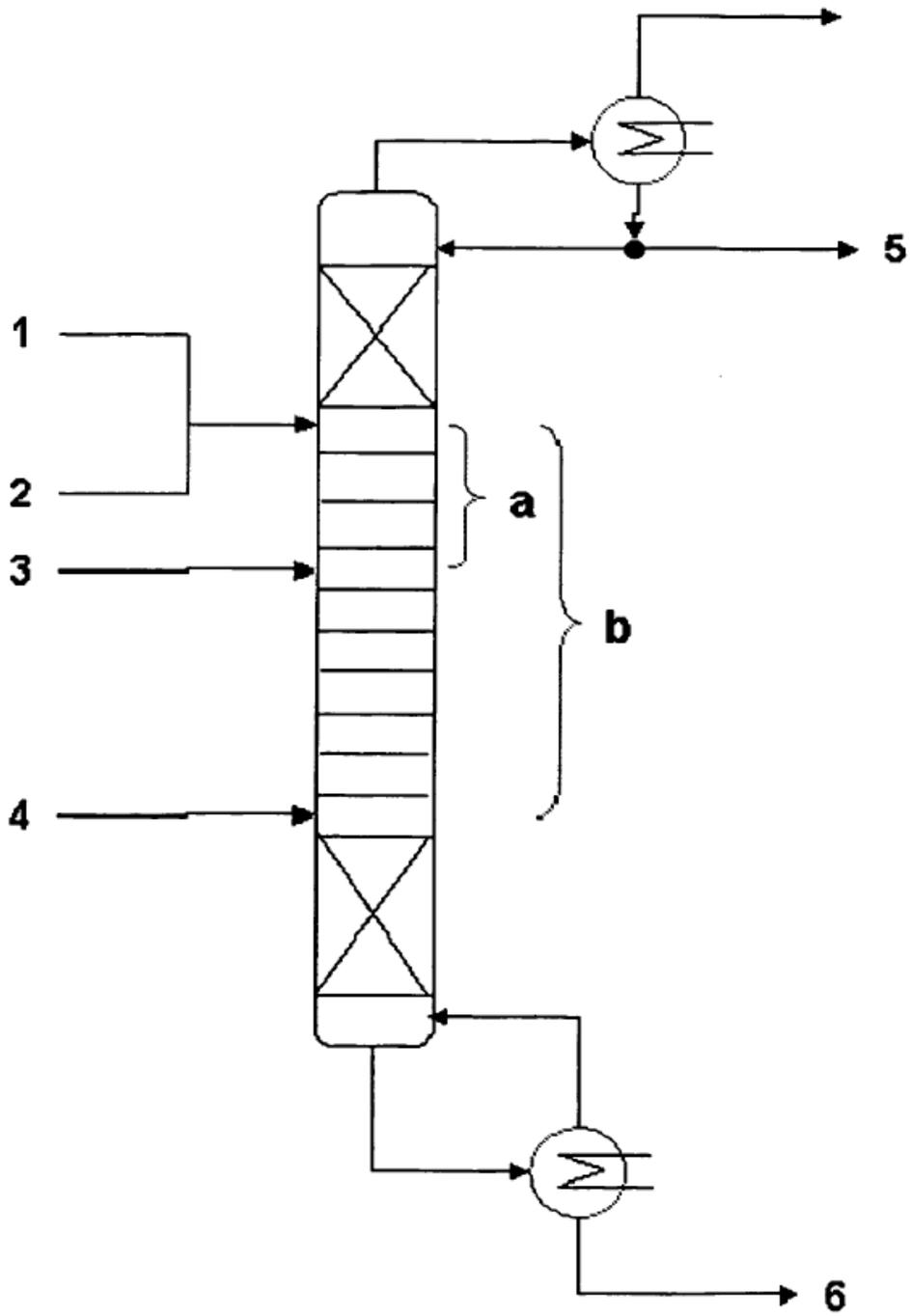


Fig. 1