

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 779**

51 Int. Cl.:

**C07D 317/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2008 E 08305653 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015 EP 2174937**

54 Título: **Procedimiento de síntesis de carbonato de poliol a partir de polioles efectuado al usar un disolvente selectivo para carbonatos de poliol**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.07.2015**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)  
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES  
92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:

**DUBOIS, JEAN-LUC;  
ARESTA, MICHELE;  
DIBENEDETTO, ANGELA;  
FERRAGINA, CARLA y  
NOCITO, FRANCESCO**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 540 779 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).

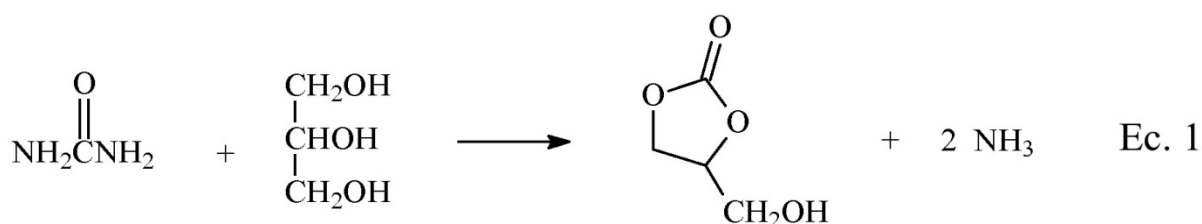
## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de síntesis de carbonato de poliol a partir de polioles efectuado al usar un disolvente selectivo para carbonatos de poliol.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de un carbonato de poliol, tal como carbonato de glicerol, a partir de polioles tales como glicerol, propilenglicol o etilenglicol y urea efectuado usando un disolvente selectivo para carbonatos de poliol (glicerol).

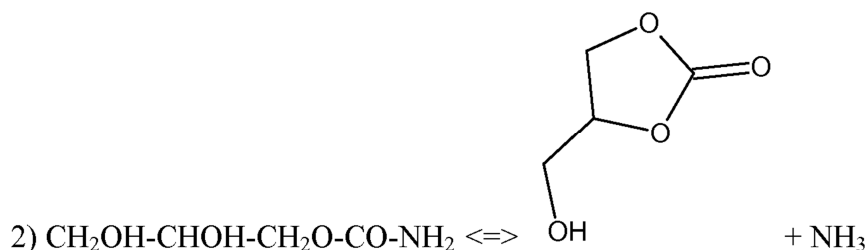
10 La síntesis de carbonato de glicerol se describió durante años. Una reacción de glicerol con fosgeno y una reacción de intercambio de glicerol con un carbonato de dialquilo se conocen como métodos convencionales para sintetizar carbonato de glicerol a partir de glicerol. Otro método para sintetizar carbonato de glicerol que consiste en hacer reaccionar glicerol con monóxido de carbono y oxígeno a alta presión se describe en USP 5.359.094.

Más recientemente, se ha propuesto una nueva manera basada en la reacción de glicerol con urea según la reacción global que sigue:



En la práctica, esta reacción es el resultado de dos etapas según el siguiente mecanismo:

15 1)  $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH} + \text{NH}_2\text{-CO-NH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{O-CO-NH}_2 + \text{NH}_3$



Ambas reacciones son reversibles. Significa que a fin de alcanzar la conversión total de reactivos en carbonato de glicerol, el equilibrio de la reacción se tiene que desplazar hacia la derecha. La solución clásica es la extracción de  $\text{NH}_3$  del medio de reacción bajo vacío.

20 Este tipo de procedimiento se describe en patentes recientes: EP 0 955 298 (ONIDOL) y 1 156 042 (KAO) y además en el artículo de J-W. Yoo y Z. Mouloungui «Catalytic carbonylation of glycerin by urea in presence of zinc mesoporous system for the synthesis of glycerol carbonate» en Studies in Surface Science and Catalysis 146 páginas 757-760 Park y cols. (Editores) 2003.

Estos documentos describen las condiciones de operación del procedimiento.

25 Según EP 0 955 298, el procedimiento se efectúa a una temperatura comprendida entre  $90^\circ\text{C}$  y  $220^\circ\text{C}$  y una presión comprendida entre 1 y 20 kPa, en presencia de un catalizador que comprende centros de ácidos de Lewis con su par proporcionado por heteroátomos. Ejemplos de dichos catalizadores son sulfatos organometálicos, tales como  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  o hidrato de paratoluenosulfato de cinc, por ejemplo, que posiblemente están asociados con un soporte.

30 Según EP 1 156 042, la reacción se efectúa generalmente en presencia de un catalizador tal como un óxido metálico (óxido de cinc) y preferiblemente se lleva a cabo en presencia de un agente deshidratante tal como sulfato magnésico anhidro, sulfato sódico anhidro, sulfato cálcico anhidro o un tamiz molecular, a fin de asegurar la calidad del glicerol, a una temperatura comprendida entre  $100^\circ\text{C}$  y  $140^\circ\text{C}$  y a una presión reducida comprendida entre 13,3 y 101 kPa.

35 El artículo citado anteriormente en la presente trata de los trabajos llevados a cabo por el equipo de investigación previamente dirigido a la presentación de EP 0 955 298. El artículo está dedicado a diversos sistemas catalíticos que

usan Zn como elemento activo. Estos sistemas son heterogéneos u homogéneos. Para los sistemas heterogéneos, el cinc ( $ZnSO_4$ ) está en la forma de una sal mineral o asociado con una resina ácida o sobre un aluminosilicato. En la forma homogénea, el Zn está presente como un p-toluenosulfonato. Los rendimientos molares de carbonato de glicerol alcanzan aproximadamente 80%. Los experimentos se efectúan a una temperatura de 130-150°C bajo una presión de 4 kPa. Los procedimientos descritos en estas patentes presentan algunas desventajas. Los reactivos usados, glicerol y urea, conducen a una mezcla viscosa que se tiene que remover vigorosamente a fin de obtener un contacto correcto entre los reactivos y el catalizador y proporcionar una transferencia de masa eficaz para la retirada de amoníaco. Por otra parte, tal suspensión no permite una recuperación fácil de carbonato de glicerol ni el reciclado del catalizador. Este contacto será mejor cuando el catalizador esté bajo una forma homogénea. Sin embargo, en ese caso la separación del catalizador del carbonato de glicerol producido contenido dentro del medio de reacción es bastante problemática. Tal procedimiento llevado a cabo de modo discontinuo no se puede poner en práctica económicamente a escala industrial considerando además las condiciones de presión reducida requeridas para retirar el amoníaco.

La invención se dirige a un procedimiento que permite vencer las desventajas de los procedimientos previos al usar un disolvente en el transcurso de al menos una etapa de todo el procedimiento que permita particularmente separar fácilmente el carbonato de glicerol del medio de reacción. Típicamente, la invención se aplicará asimismo a los carbonatos de poliol preparados mediante la reacción de la urea con etanodiol, también llamado etilenglicol, propanodiol-1,2, también llamado propilenglicol, o propanodiol-1,3 (polioles). A fin de simplificar la siguiente descripción, los términos glicerol y carbonato de glicerol también designarán respectivamente glicerol o poliol y carbonato de glicerol o carbonato de poliol. Las características físicas de estos compuestos se dan en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

Poliol	Punto de ebullición (°C)	CAS RN	Densidad $d_4^{20}$ (g/cm <sup>3</sup> )
1,2-Etanodiol, Etilenglicol	197,3	107-21-1	1,1088
1,2-Propanodiol, Propilenglicol	187,6	57-55-6	1,0361
1,3-Propanodiol	214,4	504-63-2	1,0538
Glicerol	290	56-81-5	1,2613
Carbonato de Etileno	246	96-49-1	1,321
Carbonato de Propileno	241	108-32-7	1,204
Carbonato de glicerol	110-115°C a 0,1 mm Hg	931-40-8	1,4

La invención se refiere a un procedimiento para sintetizar un carbonato de poliol que comprende hacer reaccionar un poliol con urea en presencia de un catalizador heterogéneo u homogéneo con una extracción continua del  $NH_3$  producido y, además, la combinación en el transcurso del procedimiento en al menos una etapa de un disolvente selectivo para carbonato de poliol que permita extraerlo del medio de reacción.

Como consecuencia, la presente invención se enfrenta a un procedimiento para sintetizar un carbonato de poliol que comprende hacer reaccionar un poliol con urea en presencia de un catalizador, extraer el  $NH_3$  producido y además en presencia en el transcurso de al menos una etapa del procedimiento de un disolvente selectivo para el carbonato de poliol que permita extraerlo del medio de reacción.

Un disolvente selectivo para carbonato de poliol significa que este disolvente es capaz de formar una solución estable con carbonato de poliol, es decir un disolvente en el que el carbonato de poliol sea soluble en todas las relaciones sin disolver poliol ni urea o que al menos tenga una capacidad de disolución muy baja de tales compuestos.

Dicho disolvente selectivo presenta una solubilidad para carbonato de poliol en comparación con sus solubilidades para poliol y urea tal que las relaciones solubilidad de poliol/solubilidad de carbonato de poliol y solubilidad de urea/solubilidad de carbonato de poliol sean respectivamente menores de 8% y 15% y preferiblemente menores de 2% y 10%.

## ES 2 540 779 T3

Los disolventes selectivos usados en el procedimiento de la invención se eligen entre los compuestos que comprenden al menos una función nitrilo o cetona y que cumplen las condiciones anteriores de la presente.

Ejemplos de disolventes selectivos según la invención se dan en la Tabla 2, incluyendo sus características físicas principales, dándose las solubilidades a 25°C.

5

Tabla 2

Disolvente	$d_{4}^{20}$	Solubilidad del Carbonato de Glicerol	Solubilidad del Glicerol	Solubilidad de la Urea	Punto de ebullición a 0,1 MPa
		g/ml	g/ml	g/ml	°C
Acetofenona	1,03 $d_{15}^{15}$	>0,5	0,011	<0,004	202
Acetonitrilo	0,78	>0,5	0,002	<0,001	82
Ciclohexanona		>0,5	0,026	<0,004	155
Dietilcetona	0,81	>0,5	0,040	<0,004	103
Isoforona					213
Metacrilonitrilo		>0,5	0,010	<0,004	92
Metiletilcetona	0,80	>0,5	0,043	<0,004	79,6
N-metilpirrolidona		>0,5	0,15	0,05	202
Propionitrilo	0,78	>0,5	0,016	< 0,004	97
Butironitrilo	0,79				118
Isobutironitrilo	0,77	>0,5	0,01	0,06	107
Pentanonitrilo (Valeronitrilo)	0,80				139-141
Isovaleronitrilo	0,79	>0,5	0,008	0,058	130
Hexanonitrilo	0,81				162
4-Metilpentanonitrilo	0,8				154
Heptanonitrilo	0,81				186-187
Dimetilmalonitrilo					169,5
Crotonitrilo					120-121
Fumaronitrilo					186

Por supuesto, la selectividad es una característica esencial para elegir el disolvente selectivo (también denominado disolvente de extracción) que se va a usar. Sin embargo, no es la única.

Un criterio de selección para dicho disolvente selectivo es su punto de ebullición. Este último tiene que ser i) suficientemente alto si se va a usar dentro del medio de reacción a la temperatura de reacción de operación, entre 130 y 145°C, por ejemplo, sin pérdidas de disolvente, pero, ii) no demasiado alto, es decir no cerca del punto de ebullición del carbonato de poliol producido a fin de evitar problemas de separación. Los disolventes selectivos de bajo punto de ebullición, es decir < 130°C, son muy eficaces como agente de extracción pero conducen a algunos problemas de pérdidas cuando se usan dentro del reactor en condiciones de operación "rigurosas" que conducen al uso de condiciones de recogida costosas.

Por ejemplo, la acetofenona tiene una buena selectividad y un alto punto de ebullición, lo que permite llevar a cabo la reacción a 145°C con una buena conversión de poliol sin pérdidas de disolvente.

El disolvente seleccionado también tiene que ser no reactivo con los reactivos o los catalizadores usados. Considerando la acetofenona, esta última reacciona ligeramente a 145°C con urea. Eso significa que cuando se usa en el medio de reacción durante un período largo conduce a varios subproductos que permanecen en el disolvente que pueden contaminar el carbonato de poliol. Cuando se usan cetonas como disolventes selectivos dentro de un procedimiento que usa un catalizador ácido y glicerol, posiblemente conducen a acetales de glicerol, mientras se libera agua que a su vez puede interferir con la síntesis de carbonato de glicerol.

Otro criterio de selección para el disolvente selectivo es su densidad que tiene que ser muy diferente de la densidad del glicerol (1,2613), el disolvente reactivo principal de la reacción, a fin de hacer más fácil la separación de fases. La relación densidad del disolvente/densidad del poliol será preferiblemente menor de 0,85 y más preferiblemente menor de 0,8. En el caso del glicerol como poliol, la relación será incluso más preferiblemente menor de 0,7. La selección final del disolvente selectivo conveniente también depende del modo para efectuar el procedimiento y la temperatura de operación.

Los disolventes selectivos preferidos para ser usados como el disolvente comprenden una función nitrilo.

Los disolventes selectivos más preferidos son acetonitrilo, propionitrilo e isovaleronitrilo, ya que son bastante selectivos para el carbonato, no dan una interacción intensa con los otros componentes de la mezcla de reacción y se separan fácilmente de la solución de carbonato mediante destilación. El heptanonitrilo, por ejemplo, es un disolvente de alto punto de ebullición muy adecuado que se puede usar dentro de la reacción, cuando la reacción se lleva a cabo por debajo de su punto de ebullición, por ejemplo a 140°C, puesto que su evaporación continua estará limitada, y se puede reciclar fácilmente al reactor. La separación del carbonato de poliol se puede realizar mediante destilación a vacío.

La reacción se efectúa preferiblemente a una temperatura comprendida entre 90°C y 200°C, preferiblemente a una temperatura de 100 a 150°C y más preferiblemente a aproximadamente 130-145°C.

La reacción se lleva a cabo generalmente bajo una presión comprendida entre 2 y 200 kPa, preferiblemente bajo una presión comprendida entre 4 y 150 kPa y más preferiblemente entre 10 y 120 kPa. Las condiciones de presión dependen esencialmente del modo seleccionado para efectuar la reacción.

El procedimiento se efectuará con catalizadores heterogéneos que en la práctica son más fáciles de manejar a escala industrial que los homogéneos. Por catalizador heterogéneo se debe entender un catalizador sólido a las condiciones de operación, tales como los catalizadores de Zr o Ti descritos anteriormente en la presente que son otra particularidad de la presente invención. Los catalizadores heterogéneos pueden separarse fácilmente del medio o reutilizarse en el mismo medio para otra etapa de conversión de poliol con urea. Los catalizadores homogéneos deben ser insolubles en el disolvente de extracción, es decir una solubilidad <5% en peso, de otro modo se perderán después de cada extracción.

En este procedimientos se usaron varios catalizadores de la familia de compuestos con una estructura estratificada apilada, tales como fosfato de Zr  $\alpha$  y  $\gamma$  o fosfato de Ti  $\gamma$ . Los resultados presentados posteriormente en los ejemplos son pertinentes para un fosfato de Zr  $\alpha$  (Catalizador 1) y un fosfato de Zr  $\gamma$  (Catalizador 2), su forma deshidratada (Catalizador 2a) obtenida mediante el tratamiento del primero durante dos horas a 140°C. Además, se usaron el fosfato de Ti  $\gamma$  y las formas deshidratadas pertinentes y presentaban una actividad similar. Los catalizadores se preparaban según el método presentado posteriormente. (Para una información estructural acerca de los catalizadores, véase además: S. Allulli, C. Ferragina, A. La Ginestra, M.A. Massucci y N. Tomassini, "Preparation and ionexchange properties of a new phase of the crystalline titanium phosphate  $Ti(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ " J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 39, pg. 1043-1048, 1977; y las referencias de la misma).

Los catalizadores así descritos son resistentes a las condiciones de reacción y no se disuelven ni se destruyen bajo remoción. Permanecen en la fase poliólica como un sólido bien separado de la fase líquida: de cuando en cuando se puede separar, lavar y reactivar, si es necesario.

Según esto, la presente invención también se refiere a un procedimiento para sintetizar un carbonato de poliol que comprende hacer reaccionar un poliol con urea en presencia de un catalizador constituido por fosfato de Zr y o fosfato de Ti y y extraer el NH<sub>3</sub> producido.

5 El procedimiento se puede efectuar bien según un modo "compacto" en el que la reacción catalítica de la poliurea se lleva a cabo en presencia del disolvente selectivo o un modo "secuencial" en el que la reacción solo se lleva a cabo con los reactivos y el medio de reacción resultante se trata en una zona independiente (zona de extracción) mediante el disolvente selectivo para extraer el carbonato.

Ambos modos se pueden efectuar según una manera continua o discontinua.

10 Según la invención, el modo compacto continuo consiste en un tipo de reacción extractiva en el transcurso de la cual los reactivos, glicerol y urea y disolvente selectivo, se introducen continuamente en el reactor que contiene el catalizador y se trabajan bajo agitación a las condiciones de operación elegidas. La reacción glicerol + urea que conduce a carbonato de glicerol y la disolución de este último con el disolvente selectivo son concomitantes. La reacción y la extracción de la solución de carbonato son simultáneas.

15 El procedimiento se puede llevar a cabo dentro de un reactor que tiene una parte alta constituida como una columna de destilación y en la que los reactivos (poliol y urea) se introducen en la columna a un nivel intermedio en contacto directo con el catalizador situado dentro de la columna y el disolvente selectivo introducido en la parte superior del reactor. La solución de carbonato se extrae de la parte inferior del reactor. El glicerol no convertido se recupera y se recicla con los reaccionantes recientes. La solución de carbonato se destila a fin de recuperar el carbonato y reciclar el disolvente selectivo.

20 En otra configuración del reactor, la mezcla de poliol y urea se hace reaccionar sobre un catalizador en presencia del disolvente de extracción en un reactor agitado subdividido en 2 secciones separadas por una pared. Los reaccionantes se alimentan por el fondo del reactor y fluyen a través de la zona reactiva. La fracción de disolvente que contiene carbonato de poliol se mueve hacia la capa superior y rebosa en la segunda parte del reactor donde la mezcla ya no se agita. En esta parte, la capa del fondo rica en poliol se recicla a la zona de reacción, y la capa superior que contiene disolvente y carbonato de poliol se extrae y se envía a la unidad de destilación donde el disolvente se recupera y se recicla al reactor.

25 El mismo modo de procedimiento compacto se puede efectuar según la manera discontinua. En tal caso, la reacción poliol-urea en presencia del catalizador y el disolvente selectivo se sigue durante un período de tiempo (una tanda) definido de modo que se alcance una velocidad/selectividad de reacción óptima. Al final de esta tanda, se detiene la remoción. La mezcla reposa y la fase superior (solución de carbonato dentro de disolvente selectivo) se extrae de cualquier manera conveniente, succión por ejemplo, para ser sometida a una destilación para recuperar el carbonato. La fase de fondo restante que contiene tanto reactivos no convertidos como catalizador está lista para una nueva tanda después de la adición de reactivos recientes y disolvente selectivo. El disolvente selectivo recuperado después de la destilación puede constituir una parte de disolvente selectivo añadido para una nueva tanda. Las mismas operaciones se pueden repetir varias veces.

30 Según la invención, el modo secuencial discontinuo consiste en llevar a cabo la reacción poliol-urea en presencia del catalizador en un reactor agitado para una tanda como la definida anteriormente en la presente.

35 Al final de la tanda todo el medio de reacción se transfiere a un recipiente separado (zona de extracción) enfriado y removido después de la adición de un volumen adecuado de disolvente selectivo. Después de detener la remoción la mezcla se divide en dos fases, consistiendo la fase superior en la solución de carbonato. La fase superior se separa de la inferior bien mediante reposo de la inferior o bien mediante succión de la superior. Las etapas finales descritas anteriormente en la presente para el modo compacto permitirán recuperar por una parte el carbonato y el disolvente selectivo y por otra parte el medio de reacción residual (reactivos no convertidos y catalizador) que se puede usar dentro de una nueva tanda en el reactor. Según esto, en el modo compacto discontinuo, la extracción de la solución de carbonato se lleva a cabo al final de cada tanda.

40 El modo secuencial continuo consiste en llevar a cabo la reacción poliol-urea en presencia del catalizador en un reactor agitado. Después de un período de tiempo inferior a la tanda mencionada en el párrafo relativo al modo secuencial discontinuo, una fracción del medio de reacción se recoge y se transfiere al recipiente de separación (zona de extracción) en el que se somete al procedimiento de extracción precedente mientras el reactor se completa con reactivos adicionales a fin de mantener el contenido inicial de dichos reactivos. Por supuesto, los reactivos y el disolvente selectivo recuperados del procedimiento de extracción se pueden usar respectivamente como reactivo y disolvente de extracción recientes.

45 Según esto, en realizaciones particulares, el procedimiento se efectúa de un modo secuencial en el que la reacción catalítica se lleva a cabo sin el disolvente selectivo y el medio de reacción se transfiere a una zona independiente en

la que se añade el disolvente selectivo. Dicho procedimiento se puede efectuar de un modo secuencial discontinuo en el que todo el medio de reacción se transfiere a la zona independiente en la que se añade el disolvente selectivo. Adicionalmente, dicho procedimiento se puede efectuar de un modo secuencial continuo en el que sólo una parte de medio de reacción se transfiere a la zona independiente en la que se añade el disolvente selectivo, introduciéndose reactivos recientes en el reactor a fin de mantener su nivel de reactivos.

Por supuesto, los disolventes selectivos usados en los dos modos diferentes son diferentes al considerar sus puntos de ebullición.

Dentro del procedimiento en modo de contacto, continuo o discontinuo, el disolvente selectivo debe tener un punto de ebullición suficientemente alto para mantenerlo en contacto dentro del medio de reacción a las condiciones de operación. En tal caso, el isovaleronitrilo (130°C), el valeronitrilo (139-141°C), el hexanonitrilo (162°C), el heptanonitrilo (186°C) y la acetofenona (202°C) son convenientes para efectuar el procedimiento. La selección entre estos disolventes dependerá de los otros criterios: densidad a fin de hacer más fácil la separación por decantación, posible reactividad con reactivos (subproductos).

Dentro del procedimiento en modo secuencial, continuo o discontinuo, los criterios de selección para el punto de ebullición para el disolvente selectivo no son esenciales. Sin embargo, a fin de hacer más fácil la destilación aplicada a la solución de carbonato (última etapa del procedimiento) es ventajoso usar un disolvente selectivo que tenga un bajo punto de ebullición tal como acetonitrilo y propionitrilo que corresponden positivamente a los otros criterios. La extracción del carbonato se lleva a cabo cuantitativamente, sin una contaminación real por poliol o urea.

La reacción se lleva a cabo generalmente bajo una atmósfera comprendida entre 2 y 200 kPa. Los dos modos, compacto y secuencial, de reacción se pueden llevar a cabo dentro de este intervalo de presión.

Sin embargo, en la práctica, el secuencial se efectúa generalmente dentro de un intervalo comprendido entre 2 y 100 kPa y preferiblemente entre 4 y 20 kPa a fin de permitir que el amoníaco escape fácilmente de la fase líquida de reacción. En cuanto al modo compacto, el intervalo de presión preferido está comprendido entre 30 y 200 kPa y más preferiblemente entre 60 y 150 kPa.

Por ejemplo, en el caso del uso de isovaleronitrilo dentro de un modo continuo compacto que efectúa la reacción a 130°C (punto de ebullición del isovaleronitrilo) bajo presión atmosférica (100 kPa) se pueden alcanzar resultados interesantes, permitiendo los vapores del disolvente expulsar el amoníaco producido además de su propia acción como disolvente de extracción para el carbonato. Si se usa un condensador en la parte alta del reactor, el disolvente se puede reciclar al reactor continuamente y el amoníaco escapa del medio de reacción y se puede recoger en agua (o en un baño enfriado). Por supuesto, se puede usar un flujo de N<sub>2</sub> para una mejor eliminación del NH<sub>3</sub>.

Una ventaja significativa de la invención es que es capaz de efectuar el procedimiento a una presión cerca de la presión atmosférica o incluso a una presión ligeramente superior.

La reacción se efectúa con un exceso inicial de poliol en comparación con la estequiometría de la reacción, siendo el poliol en exceso el medio disolvente reactivo de la reacción. Las relaciones molares poliol-urea de partida están comprendidas entre 1/1 y 6/1 y preferiblemente entre 1/1 y 2/1.

La conversión de poliol depende mucho de tal relación molar. La relación poliol/urea de partida mínima para una buena conversión del poliol resultaba ser 2/1 cuando se usaba un modo discontinuo. Es posible usar una técnica que permita minimizar la relación poliol/urea. Partiendo de una poliol/urea = 2/1, después de una primera tanda catalítica y a continuación la adición de un disolvente selectivo, la solución de carbonato de poliol se extraía y se añadían bien solamente urea o bien cantidades equimolares de urea y poliol a la solución restante que constituía el medio de reacción que contenía el catalizador para una segunda tanda. En el último caso, la relación poliol/urea global se hacía 3/2 (= (2+1)/(1+1)); el procedimiento se repetía y para la tercera tanda la relación poliol/urea global era 1,33/1 = (2+1+1)/(1+1+1), etc., para varias tandas con un relación poliol/urea decreciente. El beneficio global real proporcionado por esta técnica está prácticamente restringido a tres tandas debido a que el carbonato de poliol residual que queda en el medio de reacción después de las extracciones tiene una tendencia a reaccionar con urea provocando la acumulación de subproductos. Por supuesto, después de la separación del carbonato de poliol mediante destilación, el disolvente selectivo recuperado se reutiliza dentro de las siguientes tandas.

Cada tanda se efectúa durante un tiempo que varía de una a tres horas. Un tiempo de reacción corto conduce a un rendimiento bajo mientras que un tiempo de reacción largo disminuye la selectividad para el carbonato de poliol ya que el último sufre una reacción con urea que conduce a subproductos no deseados. Por lo tanto, las mejores condiciones que maximizan el rendimiento y minimizan la formación de subproductos se encuentran para un tiempo de reacción comprendido generalmente entre dos y tres horas.

Trabajando en un modo de procedimiento discontinuo compacto, se obtendrán mejores resultados ya que el sistema

de reciclado puede reducir la acumulación de dichos subproductos. En este caso, el disolvente selectivo usado tendrá un punto de ebullición alto que permita efectuar la reacción a alta temperatura pero podría crear subproductos al reaccionar con uno de los componentes de la reacción. De cualquier manera, eligiendo el disolvente más apropiado, las impurezas se limitan prácticamente a unas pocas unidades porcentuales (3-5%) con respecto al poliol si el número de ciclos se mantiene alrededor de 3-4 y se evita el exceso de carbonato de poliol en la solución de reacción.

La eficacia del modo de extracción continuo compacto que funciona, por ejemplo, a 100 kPa, depende mucho de la difusión de amoníaco fuera del medio de reacción y el reactor. Dependiendo del diseño del reactor, el uso de una corriente de flujo muy lento de N<sub>2</sub> puede ser beneficioso para la extracción/separación por arrastre de amoníaco que de otro modo se puede estancar dentro del reactor y retrodifundir al medio de reacción. Alternativamente, el amoníaco puede bombearse antes de dirigirse a un colector de agua o comprimirse y enfriarse para ser almacenado como amoníaco líquido.

En cualquier modo compacto efectuado a la presión atmosférica ambiente, el matraz de reacción se conecta a un condensador enfriado a de 20 a -20°C que permite condensar el disolvente de extracción y evitar que se pierda con el NH<sub>3</sub>. La temperatura del "dedo frío" depende del punto de ebullición del disolvente selectivo: usando isovaleronitrilo o acetofenona, se puede enfriar a 20°C usando agua. Cuando se usan disolventes selectivos de bajo punto de ebullición es mejor mantener la temperatura del "dedo frío" a -20°C a fin de evitar una gran pérdida de disolvente. La separación final de las dos fases se lleva a cabo simplemente mediante decantación del disolvente de extracción o usando un embudo separador.

La invención se refiere además a un procedimiento para sintetizar carbonato de poliol que comprende hacer reaccionar un poliol con urea en un medio disolvente hecho de poliol en presencia de un catalizador heterogéneo preferiblemente totalmente recuperable, y un disolvente selectivo para el carbonato de poliol que extrae selectivamente el carbonato de poliol con eliminación de amoníaco bien a vacío o bien usando vapores del disolvente de extracción y, posiblemente un flujo lento de N<sub>2</sub> como vehículo para su extracción del reactor. Esta metodología no es realmente adecuada para disolventes de bajo punto de ebullición tales como acetonitrilo o propionitrilo; es más adecuado para disolventes que tienen un punto de ebullición de aproximadamente o superior a 130°C.

Esta versión del procedimiento en la que el carbonato de poliol formado pasa a la fase de disolvente selectivo y por consiguiente abandona el medio de reacción, permite desplazar el equilibrio de la reacción hacia la derecha y por consiguiente incrementar la conversión de poliol sin usar condiciones de presión reducida (baja). Además de desplazar continuamente el equilibrio hacia la derecha mediante captación de amoníaco del medio de reacción, el carbonato de poliol se extrae continuamente del medio de reacción. Este efecto se puede obtener bien cuando la reacción se realiza en presencia del disolvente selectivo o bien cuando la reacción y la extracción se llevan a cabo según el método secuencial, con reciclado de los reactivos no convertidos y el catalizador de nuevo al reactor para una nueva tanda.

El disolvente selectivo se elegirá entre los de la Tabla 2. Preferiblemente, cuando el disolvente selectivo se usa en el medio de reacción, el disolvente se seleccionará entre nitrilos. El tiempo de reacción se debe elegir de tal modo que se reduzca el contacto de la urea con el carbonato de poliol ya que pueden reaccionar con un ataque de la urea sobre el carbono carbonílico. Por lo tanto, la prolongación del tiempo de reacción cuando están presentes conjuntamente carbonato de poliol y urea en la mezcla de reacción incrementa la formación de subproductos. La selectividad (para el carbonato) y la eficacia de extracción representan así un papel clave para determinar el rendimiento de conversión de poliol global en el carbonato.

Se pueden usar varias tecnologías de reactor/separador para alcanzar los objetivos de la presente invención.

Ejemplos de tecnologías de reactor incluyen el evaporador de película delgada, una unidad de destilación de recorrido corto (de Tournaire <http://www.tournaire-equipement.com>, UIC GmbH [/www.uic-gmbh.de](http://www.uic-gmbh.de) y Gigkarasek [www.gigkarasek.at](http://www.gigkarasek.at)) y un reactor de disco giratorio (Protensive, [www.protensive.co.uk](http://www.protensive.co.uk)) para los que hay una gran velocidad de transferencia de masa, sin requerir altas temperaturas. Estas tecnologías son apropiadas bien para el reactor con catalizadores heterogéneos u "homogéneos" (suspensión) o bien para la separación del disolvente y el carbonato de poliol.

También existe una tecnología de destilación molecular centrífuga (véase Myers-Vacuum, Inc. [www.myers-vacuum.com](http://www.myers-vacuum.com)).

Una tecnología de reactor de lecho relleno rotatorio (véase Protensive, [www.protensive.co.uk](http://www.protensive.co.uk)) también se puede usar con el catalizador heterogéneo. Esta tecnología de reactor permite una alta velocidad de transferencia de masa.

La tecnología de reactor de un reactor tubular largo, con o sin pantallas, tal como el reactor oscilatorio con pantallas



(véase, por ejemplo, NiTech Solutions [www.nitechsolutions.co.uk](http://www.nitechsolutions.co.uk)) permite un flujo casi tipo pistón de los reaccionantes. El amoníaco producido se puede expulsar el reactor en estadios intermedios.

De forma similar, se podría usar una tecnología de reactor cíclico (similar al reactor cíclico de Buss), y en la que el gas producido se retira (se pone en comunicación con la atmósfera) continuamente. La alta velocidad de flujo permite una buena dispersión de los reaccionantes.

Finalmente, se puede considerar una tecnología de destilación catalítica en el caso del modo continuo compacto en el que la reacción se realiza en presencia del disolvente. Se introducirían el poliol y urea en un nivel intermedio, introduciéndose el disolvente selectivo en los niveles superiores. La sección alta se usaría para enfriar la corriente gaseosa compuesta por amoníaco y disolvente, y trabajando a reflujo total de disolvente.

El amoníaco se recupera bien como amoníaco líquido a través de un circuito frío o bien como amoníaco acuoso cuando se recoge en agua. Esto es posible debido que se puede generar una alta presión parcial de amoníaco. En la destilación reactiva, el poliol y la urea se trasladan descendentemente y se encuentran con el catalizador (bien homogéneo o bien heterogéneo) y reaccionan entre sí produciendo carbonato de poliol y amoníaco. El carbonato de poliol se mueve en la fase de disolvente y se continúa moviendo descendentemente. En el fondo de la columna, el carbonato de poliol se acumula en el disolvente y se extrae y más tarde se separa del disolvente, que se recicla a la columna.

En el reactor usado según un modo compacto hay una mezcla de poliol-urea-disolvente y catalizador. El disolvente se selecciona de modo que su punto de ebullición esté cerca de la temperatura de reacción (en las condiciones de reacción). A medida que la temperatura se eleva el disolvente empieza a hervir y creaba la corriente gaseosa que ayuda a expulsar el amoníaco. En el condensador el disolvente se recupera y en el separador frío el amoníaco se recupera (bien como  $\text{NH}_3$  líquido o bien como amoníaco acuoso). Continuatamente, la mezcla en disolvente se retira del reactor y se decanta. Se devuelve poliol-urea al reactor y la solución disolvente-carbonato de poliol se separa, y el disolvente se recicla al reactor.

El punto de ebullición del amoníaco depende de la presión según la siguiente escala: 5,2 kPa: - 79°C; 11,9 kPa: - 69°C; 75,2 kPa: - 39°C; 125,9 kPa: -29°C.

A continuación, es interesante trabajar a la presión más alta y por consiguiente con una presión parcial de amoníaco de más de 100 kPa para evitar consumir demasiada energía en condensadores de enfriamiento.

Cuando fuera posible hacer funcionar el reactor bajo presión, la temperatura del reactor podría ser inferior y permitir usar una gama mayor de disolventes selectivos que conducen a una separación más fácil del poliol.

### 30 Ejemplos

Preparación de los Catalizadores

#### 1) Fosfato de Zr $\alpha$ , Catalizador 1

Se disolvieron 63,50 g de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  en 750 ml de agua y a esta solución se añadieron 70 ml de HF al 50% junto con 675 ml de una solución que contenía 150 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  y 525 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85%. La solución se hirvió bajo reflujo durante 5/6 días hasta que se completaba la precipitación. El sólido se filtró y se lavó con agua destilada hasta la retirada completa de los iones  $\text{Cl}^-$  (prueba de cloruro negativa en las aguas de lavado). El precipitado se almacenó en una secadora sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$  a temperatura ambiente hasta peso constante (tres días).

#### 2) Fosfato de Zr $\gamma$ , Catalizador 2 y Catalizador 2a

Se añadieron gota a gota 100 ml de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  1M a 200 ml de solución a ebullición de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  6M. El gel se dividió en varias porciones, cada una cerrada con sus aguas madres en un tubo de vidrio Pyrex, y se calentó en un autoclave a 180°C durante una semana. Los cristales formados se separaron y se lavaron con HCl 1N para retirar los iones  $\text{Na}^+$  y a continuación con la cantidad mínima de agua destilada hasta que resultaba libre de iones  $\text{Cl}^-$  (véase el ejemplo 1). Los cristales se secaron a 25°C al aire sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Este catalizador se presenta como Catalizador 2. El catalizador marcado como Catalizador 2a era el Catalizador 2 calentado durante 2 h a 140°C.

#### 45 3) Fosfato de Ti Amorfo, Catalizador 3

Se añadieron gota a gota 1.376 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1,25M a una solución de 86 g de  $\text{TiCl}_4$  mezclado con 1.479,25 ml de HCl 2N. Después de 24 h el precipitado formado se filtró y se lavó con agua destilada añadida con HCl hasta pH = 3-3,5, y se secó sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

4) Fosfato de Ti y, Catalizador 4

5 Se mezclaron 2,5 g de TiP amorfo preparado como en el Ejemplo 3 con 35 ml de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 10 M. La solución se cerró en un tubo de vidrio Pyrex y se calentó en un autoclave a 300°C durante 48 h. Los tubos se abrieron, el sólido formado se filtró y se lavó con agua destilada añadida con HCl (pH = 5) y a continuación con poca agua destilada para eliminar los iones cloruro.

Los Catalizadores 1 a 4 se usaron como tales o también se cargaron con cationes monovalentes o bivalentes y trivalentes de los Grupos 2-14 intercalados [como un ejemplo, se mencionan Zn(II), Pd(II), Pt(II), Ru(II), Sc(III), Rh(I) y Rh(III), otros].

Preparación de fosfatos estratificados intercalados con cationes mono-bi-trivalentes.

10 El procedimiento general para cargar un catión en los catalizadores estratificados-apilados Catalizadores 1, 2, 4 se presente posteriormente.

15 El Catalizador 1, 2 o 4 se suspendió en un disolvente tal como metanol y una solución del catión (proporcionado en forma de nitrato o cloruro) se añadió lentamente a una temperatura de 25-45°C. La concentración del catión en la solución se determinó como una función de la carga esperada. En general, al menos el doble de la cantidad de catión con respecto a la carga se ponía en contacto con la matriz sólida. El tiempo de contacto variaba de 1 a 7 días a 25°C, según la carga de metal deseada.

A continuación, el sólido se filtró, se lavó con CH<sub>3</sub>OH y se secó levemente. La cantidad de metal intercalado estaba típicamente en el intervalo 2-7%, y se determinó mediante métodos clásicos de análisis elemental.

De todos modos, tales catalizadores no se comportaban mejor que los materiales originales Catalizador 1-4.

20 Los ejemplos posteriores de la presente describen el uso de nitrilos (acetonitrilo, isovaleronitrilo) y una cetona (acetofenona) como disolvente selectivo. El carbonato de glicerol es soluble en dichos disolventes, mientras que el glicerol tiene una solubilidad limitada de 2 a 11 mg ml<sup>-1</sup> y la urea una solubilidad limitada de 1 a 58 mg ml<sup>-1</sup>.

**Ejemplo 1**

25 En una tanda típica, se hicieron reaccionar 5,24 g de glicerol (57,0 mmol) con urea (2,0 g, 33 mmol) [relación molar glicerol/urea = 1,72] durante 3 h a 145°C bajo una presión de 2 kPa en presencia de Catalizador 2a (0,02 g). A continuación, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y el carbonato se extrajo con acetonitrilo (3 x 3 ml). La fase de acetonitrilo se separó y se añadió urea (1,0 g, 16 mmol) a la fase de glicerol residual y la reacción continuó durante 3 h más a 145°C. El carbonato se extrajo de nuevo siguiendo el mismo procedimiento que anteriormente (3 x 3 ml) y las fases de CH<sub>3</sub>CN se recogieron. Se añadieron cantidades equimolares de urea (2,0 g, 33 mmol) y glicerol (3,1 g, 33 mmol) a la mezcla madre residual que se hizo reaccionar adicionalmente durante 1,5 h a 145°C. El carbonato se extrajo con CH<sub>3</sub>CN. Las fracciones de CH<sub>3</sub>CN se combinaron, el disolvente se evaporó a vacío a temperatura ambiente (27°C) y el carbonato de glicerol residual se destiló a vacío.

El rendimiento de conversión medio final después de tres tandas como la anterior resultaba ser:

- 90-95% para urea
- 35 - 72-75% para glicerol.

La mejor selectividad para el carbonato del glicerol convertido es:

- 90-96% de carbonato de glicerol formado.

El carbonato de glicerol extraído total es

- 90-95% del glicerol convertido.

40 El mejor rendimiento como carbonato de glicerol puro aislado (extracción de disolvente seguida por destilación) es 65-72% del glicerol de partida.

De una manera similar, se usaron el Catalizador 1, 2, 3 y 4 para producir carbonato de glicerol con los siguientes rendimientos aislados: Catalizador 1, 50 ± 5%; Catalizador 2, 60 ± 5%; Catalizador 3, 51 ± 5%; Catalizador 4, 40 ± 3%.

**Ejemplo 2**

En una tanda típica, se hicieron reaccionar 10 g de glicerol (109 mmol) con urea (6,0 g, 100 mmol) en presencia de Catalizador 2a (0,025 g) a 140°C a presión atmosférica en un matraz de fondo redondo conectado a un condensador de vapor (enfriado a -10°C) mientras se burbujeaba lentamente N<sub>2</sub> a través de la mezcla de reacción a fin de eliminar el NH<sub>3</sub>. La reacción se llevó a cabo durante 3 h: el condensador reduce mucho la pérdida del disolvente (glicerol) que abandona el matraz de reacción transportado por la corriente gaseosa. La mezcla de reacción se enfrió hasta 30°C, se añadió CH<sub>3</sub>CN (5 ml) y se mantuvo bajo remoción vigorosa durante 15 min. La fase de CH<sub>3</sub>CN se separó (mediante decantación) y la reacción continuó como se presenta anteriormente. Tal procedimiento se repitió dos veces más añadiendo en cada nueva tanda una cantidad equimolar de urea y glicerol (50 mmol por cada reactivo). Las fases de CH<sub>3</sub>CN se recogieron y se evaporaron a vacío y el carbonato de glicerol residual (45% con respecto al glicerol de partida) se destiló a vacío para proporcionar carbonato de glicerol puro al 40%. Esta metodología permite trabajar a presión ambiente y usa el flujo de N<sub>2</sub> para la eliminación de NH<sub>3</sub>, pero el rendimiento global es ligeramente inferior que cuando se trabaja a vacío.

De forma similar, el Catalizador 1 daba 30 ± 3%; el Catalizador 2, 40 ± 5%; el Catalizador 3, 32 ± 5%; el Catalizador 4, 30 ± 5 de conversión de glicerol en el carbonato aislado pertinente.

**Ejemplo 3**

En una tanda típica, se hicieron reaccionar 10 g de glicerol (109 mmol) con urea (6,0 g, 100 mmol) en presencia de Catalizador 2a (0,8% p/p con respecto al glicerol) en presencia de acetofenona (5 ml) a 145°C en un matraz de fondo redondo a presión ambiente conectado a un condensador de vapor (enfriado con agua a 20°C) mientras se burbujeaba lentamente (50-60 burbujas/min.) N<sub>2</sub> a través de la mezcla de reacción a fin de eliminar NH<sub>3</sub> que a continuación se recogía en agua. El condensador reduce mucho la pérdida de disolvente que abandona el matraz de reacción transportado por la corriente gaseosa. La reacción se llevó a cabo durante 3 h, la mezcla de reacción se enfrió hasta 30°C, y la fase de disolvente de extracción se analizó mediante GC-MS y la reacción continuó durante 2 h más. El disolvente se analizó como anteriormente y la reacción continuó como se presenta anteriormente, hasta que se maximizaba la formación de carbonato de glicerol. La fase de disolvente se recogió finalmente y se añadió una cantidad reciente del disolvente (5 ml) y la secuencia se repitió. Las fases de disolvente se mezclaron entre sí y se evaporaron a vacío y el carbonato de glicerol residual (45-55% con respecto al glicerol de partida) se destiló a vacío para proporción carbonato de glicerol puro al 40-50%.

Esta metodología permite trabajar a presión ambiente y combina el flujo de N<sub>2</sub> para la eliminación de NH<sub>3</sub> y el uso de disolvente selectivo para la extracción continua del carbonato. El disolvente debe ser un disolvente de alto punto de ebullición a fin de evitar pérdidas sustanciales de dicho disolvente debido al uso de una corriente de nitrógeno.

La reacción anterior con el Catalizador 1 daba 30 ± 2%; con el Catalizador 2, 40 ± 5%; Catalizador 3, 30 ± 4%; Catalizador 4, 32 ± 5% de carbonato de glicerol aislado.

**Ejemplo 4**

En una tanda típica, se hicieron reaccionar 10 g de glicerol (109 mmol) con urea (6,0 g, 100 mmol) en presencia de Catalizador 2a (0,8% p/p con respecto al glicerol) y de un disolvente de extracción de alto punto de ebullición tal como isovaleronitrilo (5 ml) a 130°C en un matraz de fondo redondo a presión ambiente conectado a un condensador de vapor enfriado con agua mientras se burbujeaba lentamente (30 burbujas/min.) N<sub>2</sub> a través de la mezcla de reacción para separar por arrastre NH<sub>3</sub> que a continuación se recoge en agua. El condensador reduce mucho la pérdida de disolvente que abandona el matraz de reacción transportado por la corriente gaseosa. La reacción se llevó a cabo durante 1 h, la mezcla de reacción se enfrió hasta 30°C, y la fase de disolvente de extracción se analizó mediante GC-MS. Se determinó la formación de 4,5% en peso de carbonato de glicerol (con respecto al glicerol de partida). La reacción se continuó durante 2 h más en el mismo reactor. El disolvente se analizó como anteriormente y se determinó la formación de una cantidad total de 10,5% de carbonato de glicerol, y la reacción continuó como se presenta anteriormente, hasta que se maximizaba la formación de carbonato de glicerol. La fase de disolvente se recogió finalmente y se añadió una cantidad reciente del disolvente (5 ml) y la secuencia se repitió. Las fases de disolvente se mezclaron entre sí y se evaporaron a vacío y el carbonato de glicerol residual (25-30% con respecto al glicerol de partida) se destiló a vacío para dejar carbonato de glicerol puro al 20-25%.

Las medidas confirmaban que 55% del amoníaco producido se recogía en agua. Probablemente, algo de amoníaco se perdía debido al diseño pobre del colector a escala de laboratorio. Los Ejemplos 3 y 4 muestran que el rendimiento de conversión depende de la temperatura de reacción, que decide la selección del disolvente de extracción: cuanto mayor sea el punto de ebullición del disolvente, mayor será el rendimiento de conversión de glicerol. Por ejemplo, el isovaleronitrilo (p. e. 130°C) permite trabajar sólo a 130°C y el mejor rendimiento es 25-30% mientras que la acetofenona (p. e. 202°C) permite trabajar a 145°C y el rendimiento se incrementa hasta 40-50% de

carbonato de glicerol.

**Ejemplo 5 (ejemplo comparativo)**

5 En una tanda típica, se hicieron reaccionar 10 g de glicerol (109 mmol) con urea (6,0 g, 100 mmol) en presencia de  $\text{MgSO}_4$  (0,8% p/p con respecto al glicerol) en presencia de un disolvente de extracción de alto punto de ebullición tal como isovaleronitrilo (5 ml) a 130°C en un matraz de fondo redondo conectado a un condensador de vapor (enfriado con agua a 20°C) mientras se burbujeaba lentamente  $\text{N}_2$  a través de la mezcla de reacción a fin de eliminar  $\text{NH}_3$ . Las condiciones eran las mismas que las descritas en el Ejemplo 4. Al final de la reacción el catalizador formaba un lodo con el disolvente y los productos que hacía imposible la recuperación del catalizador. La extracción de carbonato de glicerol se llevó a cabo con la adición de isovaleronitrilo adicional (5 ml) y se observaba que era igual a 8,8% .

10 **Ejemplo 6 (ejemplo comparativo)**

La reacción de los ejemplos 4 y 5 se llevó a cabo con  $\text{ZnO}$  como catalizador que se disolvía completamente en la mezcla de reacción. Se usaron las mismas cantidades de glicerol, urea y catalizador que en los ejemplos 4 y 5. Además, en este caso, el catalizador no se podía recuperar de la mezcla de reacción ya que estaba completamente disuelto en el disolvente. El rendimiento de carbonato de glicerol recuperado era 7,7%.

15 En las mismas condiciones, el Catalizador 2a da un rendimiento de 10,8%.

Los Ejemplos 4, 5 y 6 muestran que el procedimiento con un disolvente de extracción descrito en la presente se puede usar con varios catalizadores. La recuperación del catalizador depende de su naturaleza.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para sintetizar un carbonato de poliol que comprende hacer reaccionar un poliol seleccionado de glicerol, etilenglicol, 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol con urea en presencia de un catalizador, que es fosfato de Zr  $\alpha$  y  $\gamma$  o fosfato de Ti  $\gamma$ , extraer el  $\text{NH}_3$  producido y, además, en presencia en el transcurso de al menos una etapa del procedimiento de un disolvente selectivo para el carbonato de poliol que permita extraerlo del medio de reacción, presentando dicho disolvente selectivo una solubilidad para el carbonato de poliol en comparación con sus solubilidades para el poliol y la urea tal que las relaciones solubilidad de poliol/solubilidad de carbonato de poliol y solubilidad de urea/solubilidad de carbonato de poliol sean respectivamente menores de 8% y 15% y preferiblemente menores de 2% y 10%, eligiéndose dicho disolvente selectivo entre los compuestos que comprenden al menos un función nitrilo o cetona.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las condiciones de operación son como sigue
  - una temperatura comprendida entre 90°C y 200°C, preferiblemente a una temperatura de 100 a 150°C y más preferiblemente a aproximadamente 130-145°C y
  - una presión comprendida entre 2 y 200 kPa, preferiblemente comprendida entre 4 y 150 kPa, y más preferiblemente entre 10 y 120 kPa.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el disolvente selectivo se elige entre acetonitrilo, propionitrilo e isovaleronitrilo.
4. Procedimiento según cualquier reivindicación 1 a 3, en el que la catálisis es heterogénea y el catalizador usado es sólido a las condiciones de operación.
5. Procedimiento según cualquier reivindicación 1 a 4, efectuado de un modo compacto en el que la reacción catalítica poliol-urea se lleva a cabo en presencia del disolvente selectivo.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, efectuado de un modo compacto continuo en el que la reacción y la extracción de la solución de carbonato son simultáneas.
7. Procedimiento según la reivindicación 5, efectuado de un modo compacto discontinuo en el que la extracción de la solución de carbonato se lleva a cabo al final de cada tanda.
8. Procedimiento según cualquier reivindicación 5 a 7, llevado a cabo a una presión comprendida entre 30 y 200 kPa y preferiblemente entre 60 y 150 kPa.
9. Procedimiento según cualquier reivindicación 1 a 4, efectuado en un modo secuencial en el que la reacción catalítica se lleva a cabo sin el disolvente selectivo y el medio de reacción se transfiere a una zona independiente en la que se añade el disolvente activo.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, efectuado de un modo secuencial discontinuo en el que todo el medio de reacción se transfiere a la zona independiente en la que se añade el disolvente selectivo.
11. Procedimiento según la reivindicación 9, efectuado de un modo secuencial continuo en el que solo una parte del medio de reacción se transfiere a la zona independiente en la que se añade el disolvente selectivo, introduciéndose reactivos recientes al reactor fin de mantener su nivel de reactivos.
12. Procedimiento según cualquier reivindicación 9 a 11, llevado a cabo a una presión comprendida entre 2 y 100 kPa y preferiblemente entre 4 y 20 kPa.