

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 473**

51 Int. Cl.:

C01B 31/18	(2006.01)	C07C 51/14	(2006.01)
C07C 68/00	(2006.01)	C25B 15/08	(2006.01)
C07C 201/02	(2006.01)	C25B 1/00	(2006.01)
C07D 301/04	(2006.01)	C07C 68/04	(2006.01)
C07D 305/12	(2006.01)		
C25B 1/02	(2006.01)		
C25B 1/04	(2006.01)		
C07C 67/035	(2006.01)		
C07C 67/38	(2006.01)		
C07C 67/04	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2013 E 13717751 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2015 EP 2844614**

54 Título: **Procedimiento para la producción de unos compuestos químicos a partir de dióxido de carbono**

30 Prioridad:

02.05.2012 DK 201270225

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

04.01.2016

73 Titular/es:

**HALDOR TOPSØE A/S (100.0%)
Haldor Topsøes Allé 1
2800 Kgs. Lyngby, DK**

72 Inventor/es:

**SCHJØDT, NIELS CHRISTIAN;
BØGILD HANSEN, JOHN y
FRIIS PEDERSEN, CLAUS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 555 473 T3

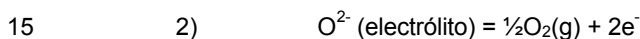
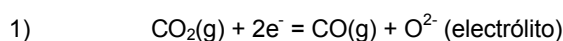
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

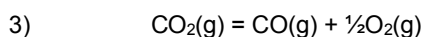
Procedimiento para la producción de unos compuestos químicos a partir de dióxido de carbono

5 El presente invento se refiere a la producción de unos compuestos químicos, p.ej. combustibles, sustancias químicas y polímeros, a partir de dióxido de carbono (CO₂). El invento combina dos tecnologías conocidas, a saber una electrólisis de dióxido de carbono y una reacción de carbonilación oxidativa, para establecer un procedimiento integrado, en el que las dos tecnologías muestran sinergias mutuas. El invento es un procedimiento, que resulta ambientalmente benigno y da como resultado la producción de unos compuestos químicos valiosos y muy necesarios, así como también un gran consumo de dióxido de carbono. Por ejemplo Otsuka (Electrochimica acta 1994, vol. 39, 2109-2115) describe la preparación de carbonato de diisietilo (dimetilo) por carbonilación oxidativa de metanol con monóxido de carbono y oxígeno en una celda de electrólisis.

10 En una celda de electrólisis a altas temperaturas, mediante la aplicación de una corriente eléctrica, se disocia dióxido de carbono para dar monóxido de carbono (CO) y oxígeno (O₂) de acuerdo con las mitades de ecuaciones de celdas



siendo la reacción global



Se producen por lo tanto dos corrientes gaseosas separadas; a saber una de monóxido de carbono y otra de oxígeno en la relación molar de 2:1.

20 En lo sucesivo, a las reacciones de carbonilación oxidativa se puede hacer referencia como carbonilaciones oxidativas por simplicidad. Las carbonilaciones oxidativas son unos procesos - usualmente catalíticos - que combinan una carbonilación y una oxidación. Normalmente, una reacción de "carbonilación oxidativa" es un término que describe la reacción simultánea de monóxido de carbono y oxígeno junto con por lo menos un sustrato más para proporcionar un producto de reacción.

25 El término "carbonilación oxidativa" deberá ser entendido en el contexto del presente invento en un sentido amplio.

Por lo tanto, unas reacciones de dos etapas, en las que por lo menos un sustrato distinto de CO y O₂ se hace reaccionar en primer lugar con oxígeno y el producto intermedio de esto se hace reaccionar con monóxido de carbono, o a la inversa, se considerarán como unos procesos de carbonilación oxidativa y son consideradas como una parte constituyente del presente invento. Si la reacción de carbonilación oxidativa se lleva a cabo como dos reacciones consecutivas, las reacciones individuales se pueden llevar a cabo opcionalmente en dos diferentes reactores, opcionalmente con diferentes catalizadores y opcionalmente en diferentes condiciones de reacción; opcionalmente, las dos reacciones consecutivas se pueden llevar a cabo introduciendo monóxido de carbono y oxígeno en diferentes posiciones en el mismo reactor. A la reacción simultánea de monóxido de carbono y oxígeno junto con por lo menos un sustrato más para proporcionar un producto de reacción, se hará referencia en lo sucesivo como una "carbonilación oxidativa combinada" y a los anteriores procesos de dos etapas se hace referencia como una "carbonilación oxidativa sucesiva". A estas reacciones se puede hacer referencia de modo global como una "carbonilación oxidativa" y ellas están comprendidas por el presente invento.

En su forma de realización más amplia, el invento se refiere a un proceso para la producción de un compuesto químico a partir de un material de partida que comprende dióxido de carbono, el cual comprende las etapas de:

40 a) proporcionar una corriente de alimentación que comprende dióxido de carbono;

b) electrolizar en un escalón de electrólisis por lo menos una parte de la cantidad del dióxido de carbono en la corriente de alimentación a una primera corriente gaseosa que contiene monóxido de carbono y a una segunda corriente gaseosa que contiene oxígeno, en donde la relación molar entre el monóxido de carbono y el oxígeno es de aproximadamente 1:0.5;

45 c) introducir dióxido de carbono en las corrientes gaseosas primera y/o segunda o bien manteniendo un grado de conversión de dióxido de carbono en el escalón de electrólisis de menos que 100 % y/o arrastrando ya sea la primera o la segunda corriente gaseosa o ambas corrientes gaseosas con un gas de arrastre que contiene dióxido de carbono y, en un cierto escalón entre el escalón de electrólisis y un

- 5 subsiguiente escalón de reacción, con un gas que contiene dióxido de carbono para obtener una primera corriente de proceso que contiene monóxido de carbono y una segunda corriente de proceso que contiene oxígeno,, en donde las corrientes de proceso primera y/o segunda contienen además dióxido de carbono, y la relación molar del dióxido de carbono en la primera corriente de proceso al oxígeno en la segunda corriente de proceso es de aproximadamente 1:0.5; y
- d) introducir las corrientes de proceso primera y segunda en el escalón de reacción y hacer reaccionar las corrientes de proceso primera y segunda, combinadas o en sucesión, con un sustrato para proporcionar el compuesto químico, por medio de una reacción de carbonilación oxidativa con el monóxido de carbono y el oxígeno que están contenidos en la corriente de alimentación, al proceso.
- 10 Se debe hacer observar que con cualquier grado de conversión de CO₂ en la celda de electrólisis, e indiferentemente de cómo se mezclen y/o diluyan las dos corrientes gaseosas, la celda de electrólisis generará monóxido de carbono y oxígeno en una relación molar de aproximadamente 1:0,5.
- Como ya se ha mencionado, la carbonilación oxidativa se puede realizar también en sucesión. Por lo tanto, en una forma de realización del invento, el sustrato se hace reaccionar con la primera corriente de proceso, antes de que él se haga reaccionar con la segunda corriente de proceso.
- 15 En otra forma de realización adicional del invento, el sustrato se hace reaccionar con la segunda corriente de proceso antes de se le haga reaccionar con la primera corriente de proceso.
- Se prefiere que cada una de las corrientes gaseosas, en cualquier posición en el proceso, tenga una composición que se encuentre fuera del régimen de explosión para la composición gaseosa establecida a la temperatura y a la presión establecidas. Esto se obtiene mediante la dilución de una o ambas de las corrientes de reaccionantes con un gas rico en CO₂, antes de mezclar la corriente gaseosa que contiene O₂ con una corriente de un gas reductor.
- 20 En otra forma de realización del invento, el gas que contiene oxígeno es diluido con un gas rico en dióxido de carbono, antes de ser enfriado a la temperatura de entrada en el reactor de carbonilación oxidativa.
- En todavía en otra forma de realización del invento, el gas que contiene oxígeno es diluido de una manera suficiente con un gas que es rico en dióxido de carbono, con el fin de asegurarse de que la concentración en volumen de O₂ sea menor que 20 %; y más preferiblemente menor que 10 %.
- 25 En todas las formas de realización del invento, la electrólisis de dióxido de carbono se lleva a cabo preferiblemente en una celda de electrólisis de óxidos sólidos.
- En todas las formas de realización del invento, la electrólisis de dióxido de carbono se lleva a cabo preferiblemente a una presión comprendida entre 0,1 bares y 50 bares.
- 30 Unos sustratos útiles para el proceso de carbonilación oxidativa de acuerdo con el invento comprenden metanol, etileno y propeno, que son carbonilados oxidativamente para proporcionar carbonato de dimetilo, β-propiolactona y compuestos de ácido metacrílico respectivamente, tal como se explica con mayor detalle por los ejemplos que siguen. Otros sustratos se pueden usar para una carbonilación oxidativa y los anteriores ejemplos no están pensados para limitar el invento, sino que meramente sirven como ejemplos ilustrativos de cómo se puede aplicar el invento.
- 35 La reacción de carbonilación oxidativa se puede llevar a cabo en un reactor catalítico, en el que tanto la corriente gaseosa que contiene oxígeno como la corriente gaseosa que contiene monóxido de carbono se introducen en el reactor.
- 40 Alternativamente, la reacción se puede realizar en etapas separadas, una reacción de oxidación en un primer reactor introduciendo la corriente gaseosa que contiene oxígeno en el reactor en la presencia de un sustrato y llevando a cabo la reacción de oxidación en un conjunto de condiciones de reacción, seguido por una reacción de carbonilación por introducción de la corriente gaseosa que contiene monóxido de carbono en un segundo reactor en un conjunto similar o diferente de condiciones de reacción, o la reacción se puede realizar en un primer reactor introduciendo la corriente gaseosa que contiene monóxido de carbono en el reactor en la presencia de un sustrato y llevando a cabo la reacción de carbonilación en un conjunto de condiciones de reacción, llevando a cabo una reacción de oxidación por introducción de la corriente gaseosa que contiene oxígeno en un segundo reactor en un conjunto similar o diferente de condiciones de reacción.
- 45 El producto contenido en la corriente efluente procedente del reactor o de los reactores es separado con respecto de los sustratos que no han reaccionado. Este proceso de separación puede ser p.ej. una destilación, pero puede ser
- 50

cualquier proceso de separación que proporcione una separación lo suficientemente buena para que el proceso sea útil.

Preferiblemente, el substrato que no ha reaccionado se recicla a las reacciones de carbonilación oxidativa.

5 Las reacciones de carbonilación oxidativa se pueden llevar a cabo en la fase gaseosa en un reactor adiabático o enfriado o en un reactor de lecho fluidizado; ellas se pueden llevar a cabo en la fase líquida en un reactor de lecho con escurrimiento o en un reactor discontinuo, o se pueden llevar a cabo en cualquier otro reactor que pueda manifestarse como útil para la reacción particular.

10 Las reacciones del presente invento pueden ser catalizadas o bien mediante unos catalizadores heterogéneos o mediante unos catalizadores homogéneos o mediante una combinación de éstos. Si las reacciones se llevan a cabo en la fase líquida, se puede usar un disolvente o disolvente concomitante, o el líquido se puede componer en su mayor parte del producto de reacción. Se supone que las reacciones del presente invento se llevan a cabo a una presión elevada y a una temperatura elevada.

El disolvente para la reacción en fase líquida puede ser expandido ventajosamente con CO₂ de manera tal que contenga hasta 40 % en peso de CO₂.

15 Un dióxido de carbono super-crítico se puede usar como disolvente para la reacción de carbonilación oxidativa.

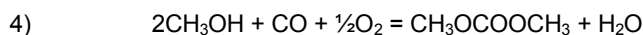
Todas las formas de realización del invento pueden incluir la etapa adicional de separar el producto químico con respecto del dióxido de carbono y reciclar el dióxido de carbono separado al escalón de electrólisis.

Las ventajas del invento son las siguientes:

- a) La generación de CO así como de O₂ como gases separados de alta pureza.
- 20 b) La omisión de la producción de un gas de síntesis (conocido como "singas"), de la separación entre el CO y el H₂ así como de la separación de aire.
- c) La evitación de los riesgos y costos que están conectados con un almacenamiento, una manipulación y un transporte de CO y O₂.
- 25 d) El consumo de CO₂, teniendo por lo tanto el potencial de reducir la concentración global de gases de invernadero.
- e) La opción de diluir los gases de reacción con CO₂ (que está presente en el proceso de antemano) lo que con mucha frecuencia es una ventaja en las reacciones de oxidación, puesto que ella puede conducir a un mejor control de la temperatura, a una selectividad más alta y algunas veces incluso a unas velocidades de reacción más altas. Este tema es tratado p.ej. en la referencia de [Sang-Eon Park y Jin S. Yoo Studies in Surface Science and Catalysis (Estudios en la Ciencia y la Catálisis en superficies) 153 (2004) 303-314].
- 30 f) La opción de usar un CO₂ super-crítico como disolvente para la reacción de carbonilación oxidativa, puesto que el CO₂ ya está disponible por necesidad.
- g) La opción de usar unos disolventes líquidos expandidos con CO₂ para la reacción u opcionalmente para una de las reacciones. Es bien sabido que el uso de unos disolventes expandidos con CO₂ aumenta la solubilidad de otros gases (p.ej. de CO y O₂) en el medio de reacción líquido. El CO₂ está disponible de antemano en el proceso.
- 35 h) La opción de usar un producto de reacción como un disolvente para capturar el CO₂ a partir de una fuente de CO₂ diluido. Es probable que tanto el DMC como otros carbonatos de dialquilo, así como, p.ej., el 1,3-propanodiol sean unos buenos disolventes para el CO₂. Esta forma de realización del invento representa una
- 40 etapa de integración adicional.

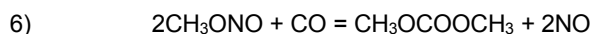
Ejemplos

Ejemplo 1 A: Una carbonilación oxidativa combinada de metanol para dar carbonato de dimetilo (DMC):



La reacción puede ser catalizada por CuCl, alternativamente por Cu(OCH₃)Cl, por Cu-zeolita Y, por unos catalizadores basados en Pd o en Cu-Pd, por unos catalizadores basados en Au y posiblemente por otros catalizadores. Se prefiere usar un catalizador que no demande cloro (en cualquier forma) sea activo, puesto que los compuestos que contienen cloro pueden dar lugar a problemas de corrosión y a una contaminación indeseada del producto. En vez de usar metanol como sustrato, es posible usar otros alcoholes, glicoles o polioles. De esta manera, el hecho de usar etanol producirá carbonato de dietilo; el hecho de usar etilen glicol producirá carbonato de etileno, etc. Similarmente, se pueden usar como sustratos unos éteres en vez de unos alcoholes con lo que se podrían producir unos ésteres carbonatos sin la producción concomitante de agua.

Ejemplo 1 B: Una carbonilación oxidativa sucesiva de metanol para dar carbonato de dimetilo usando nitrito de metilo como compuesto intermedio:

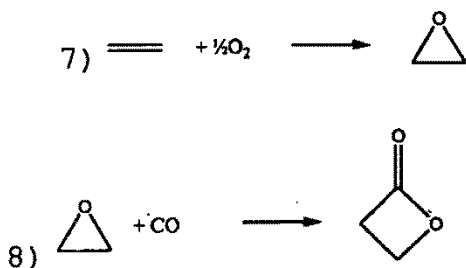


La reacción 5) se puede llevar a cabo como una reacción en fase gaseosa no catalizada. La reacción 6) se puede llevar a cabo también en la fase gaseosa, catalizada p.ej. mediante unos catalizadores que contienen Pd, tales como uno de Pd soportado sobre alúmina.

En una forma de realización del invento, se sintetiza metanol a partir del CO generado junto al cátodo por aplicación de la reacción de desplazamiento de gas de agua para convertir una parte del CO en H₂, seguido por una tradicional síntesis de metanol catalizada p.ej. mediante un catalizador de Cu/Zn/Al. El O₂ en exceso que se genera junto al ánodo puede ser evacuado por ventilación o usado para otras finalidades. Para la síntesis de DMC, se puede usar o bien el Ejemplo 1A o el Ejemplo 1B o cualquier carbonilación oxidativa. En esta forma de realización particular del invento, el producto DMC será producido enteramente a partir de CO₂.

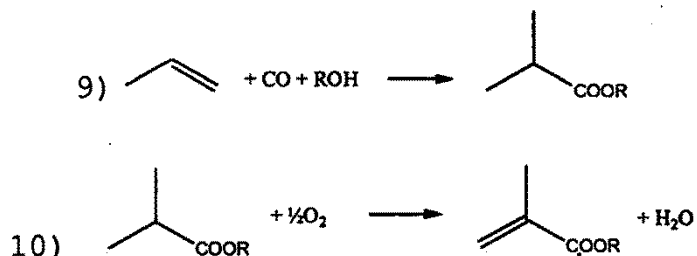
En otra forma de realización del invento, la corriente eléctrica que se necesita para la electrólisis de CO₂ es suministrada totalmente o en parte en la forma de una energía renovable, tal como la de un dispositivo fotovoltaico. La corriente eléctrica puede opcionalmente ser almacenada de manera intermedia en un apropiado dispositivo de baterías para asegurar una producción uniforme.

Ejemplo 2: Oxidación de etileno para dar óxido de etileno seguida por una carbonilación para dar β-propiolactona (carbonilación oxidativa sucesiva):



Es posible escoger otras olefinas distintas del etileno. Así, el hecho de usar propileno para generar óxido de propileno en la reacción 7) y metil-propiolactona en la reacción 8) constituye una forma alternativa de realización del invento. Otras olefinas que se pueden usar son 1-buteno, 2-buteno, estireno, ciclopenteno, ciclohexeno, etc.

Ejemplo 3: Carbonilación de propeno en la presencia de H₂O o de un alcohol (ROH, en donde R puede ser H o un grupo alquilo) para dar ácido isobutírico o un éster de ácido isobutírico, seguida por una oxidación para dar ácido metacrílico o un metacrilato de alquilo (carbonilación oxidativa sucesiva):



- 5 La reacción 9) puede ser catalizada por unos ácidos fuertes, mientras que la reacción 10) puede ser catalizada p.ej. por un catalizador de óxidos de Bi-Fe.

Los anteriores Ejemplos 1-3 sirven para ilustrar el alcance del invento, pero no se piensa que limiten el invento. Se considera que el carbonato de dimetilo (DMC) es un compuesto altamente versátil. Él puede reemplazar a unos productos químicos peligrosos tales como el sulfato de dimetilo en unas reacciones de metilación y como el fosgeno en unas reacciones de carbonilación (p.ej. para la producción de isocianatos). Él es, además de ello, un disolvente excelente y ambientalmente benigno para muchas sustancias químicas y muchos polímeros, y ha encontrado uso incluso en formulaciones de electrolitos para baterías basadas en litio. Además de ello, el DMC tiene un alto índice de octano y se puede usar como un combustible líquido ya sea en una mezcla preparada con gasolina o (potencialmente) como el único componente. Algunas personas afirman que él se puede usar también como un combustible para motores de ciclo diésel. Sin embargo el costo de producción relativamente alto del DMC ha limitado hasta ahora su uso. La β-propiolactona se puede usar para producir una amplia gama de sustancias químicas útiles. Por lo tanto, ella se puede hacer reaccionar para dar ácido acrílico y unos poliacrilatos, se puede hidrogenar p.ej. en presencia de un catalizador basado en Ni, Cu o Pd para proporcionar 1,3-propanodiol, se puede hidrolizar para dar ácido 3-hidroxi propiónico y varios otros compuestos más. El ácido metacrílico y los esteres metacrilatos son ampliamente usados para producir polímeros.

10

15

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un compuesto químico a partir de un material de partida que contiene dióxido de carbono, que comprende las etapas de:
- 5 a) proporcionar una corriente de alimentación que comprende dióxido de carbono;
 b) electrolizar en un escalón de electrólisis por lo menos una parte de la cantidad del dióxido de carbono en la corriente de alimentación para dar una primera corriente gaseosa que contiene monóxido de carbono y una segunda corriente gaseosa que contiene oxígeno, en donde la relación molar entre el monóxido de carbono y el oxígeno es de 1:0.5;
- 10 c) introducir dióxido de carbono en las corrientes gaseosas primera y/o segunda o bien manteniendo un grado de conversión de dióxido de carbono en el escalón de electrólisis de menos que 100 % y/o arrastrando o bien la primera o la segunda corriente gaseosa o ambas corrientes gaseosas con un gas de arrastre que contiene dióxido de carbono y/o, en un cierto escalón entre el escalón de electrólisis y un subsiguiente escalón de reacción, con un gas que contiene dióxido de carbono para obtener una primera corriente de proceso que contiene monóxido de carbono y una segunda corriente de proceso que contiene oxígeno, en donde las corrientes de proceso primera y/o segunda contienen además dióxido de carbono y la relación molar del dióxido de carbono en la primera corriente de proceso al oxígeno en la segunda corriente de proceso es de 1:0.5; y
- 15 d) introducir las corrientes de proceso primera y segunda en el escalón de reacción y hacer reaccionar las corrientes de proceso primera y segunda combinadas o en sucesión con un sustrato para proporcionar el compuesto químico, por medio de una reacción de carbonilación oxidativa con el monóxido de carbono y el oxígeno que están contenidos en la corriente de alimentación, al proceso.
- 20
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sustrato se hace reaccionar con la primera corriente de proceso que contiene monóxido de carbono antes de que se le haga reaccionar con la segunda corriente de proceso que contiene oxígeno.
- 25
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sustrato se hace reaccionar con la segunda corriente de proceso que contiene oxígeno antes de que se le haga reaccionar con la primera corriente de proceso que contiene monóxido de carbono.
4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en el que el escalón de electrólisis se lleva a cabo en una celda de electrólisis de óxidos sólidos.
- 30
5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 4, en el que el sustrato comprende metanol.
6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 4, en el que el sustrato comprende etileno.
7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 4, en el que el sustrato comprende propeno.
8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 7, en el que el compuesto químico se usa como un disolvente para capturar dióxido de carbono.
- 35
9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 8, en el que la reacción de carbonilación oxidativa se lleva a cabo en un único reactor en la fase gaseosa.
10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 8, en el que la reacción de carbonilación oxidativa se lleva a cabo en un único reactor en la fase líquida.
- 40
11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 8, en el que la reacción de carbonilación oxidativa se lleva a cabo en dos reactores sucesivos en la fase gaseosa o en la fase líquida.
12. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 10 hasta 11, en el que un disolvente para la reacción en fase líquida es expandido con CO₂ de manera tal que contenga hasta 40 % en peso de CO₂.
13. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 8, en el que se usa un dióxido de carbono super-crítico como disolvente para la reacción de carbonilación oxidativa.
- 45
14. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 9, en el que el sustrato que no ha reaccionado es reciclado a la reacción de carbonilación oxidativa.

15. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 10, que incluye la etapa adicional de separar el producto químico a partir del dióxido de carbono y reciclar el dióxido de carbono separado al escalón de electrólisis.
- 5 16. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 15, en el que la corriente gaseosa que contiene monóxido de carbono y la corriente gaseosa que contiene oxígeno, que se han obtenido en la etapa b), no son combinadas antes de su introducción en la etapa d).
17. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 15, en el que la corriente gaseosa que contiene monóxido de carbono procedente de la etapa b) es mezclada con la corriente que contiene oxígeno procedente de la etapa b) antes de la introducción en la etapa d).
- 10 18. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la corriente eléctrica necesaria para la electrólisis de dióxido de carbono es proporcionada totalmente o en parte por conversión de energía solar o eólica.