

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 170**

51 Int. Cl.:

**C07C 68/06** (2006.01)

**C07C 68/08** (2006.01)

**C07C 69/96** (2006.01)

**C07C 29/128** (2006.01)

**C07C 31/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2007 E 07712247 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015 EP 1986989**

54 Título: **Procedimiento para la producción de carbonato de dialquilo y alcandiol**

30 Prioridad:

**22.02.2006 US 775449 P**

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

**13.01.2016**

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH  
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)  
CAREL VAN BYLANDTLAAN 30  
2596 HR DEN HAAG, NL**

72 Inventor/es:

**VAN DER HEIDE, EVERT;  
NISBET, TIMOTHY MICHAEL y  
VAPORCIYAN, GARO GARBIS**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 556 170 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 carbonato de dialquilo y alcandiol

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de carbonato de dialquilo y alcandiol, a partir de la reacción entre un alcohol y carbonato de alquileno.

5 Dicho procedimiento se conoce por la solicitud de patente china que lleva el número CN-A 1528735. Este documento describe un procedimiento en el cual el dióxido se hace reaccionar con un óxido de alquileno, para obtener carbonato de alquileno —por ejemplo, carbonato de propileno o carbonato de etileno. El carbonato de alquileno se somete a la transesterificación, usando un alcohol —por ejemplo, metanol— en una columna de destilación reactiva. En esta columna de destilación reactiva, el carbonato de alquileno se introduce en la parte superior en la fase líquida, y el alcohol se introduce en la columna, en una parte inferior, de modo tal que el alcohol fluya hacia arriba y reaccione en contra de la corriente con el carbonato de alquileno, para obtener carbonato de dialquilo con alcohol sin reaccionar, como el efluente superior, y el alcandiol con cualquier alcohol que haya quedado atrapado como efluente inferior. El alcohol atrapado se recicle hacia la columna de destilación reactiva, mediante un calderín. Estos productos de la corriente superior se separan en una unidad de destilación de extracción. El extractor usado en el procedimiento del documento de patente CN-A 1528735 es el carbonato de alquileno.

10 El documento indica que el equilibrio de energía en el procedimiento conocido no es ideal. Sugiere un número de mejoras. Sugiere la generación de vapor a baja presión a partir de la formación exotérmica del carbonato de alquileno, vapor que ha de usarse en otra etapa del procedimiento. Otra sugerencia reside en comprimir una parte de la corriente superior de la destilación de extracción, para proveer calor para el calderín de la columna de destilación reactiva.

Aunque estas sugerencias pueden beneficiar el equilibrio térmico del procedimiento, no hay lugar para mejoras.

En consecuencia, la presente invención provee un procedimiento para la producción de carbonato de dialquilo y alcandiol a partir de la transesterificación de carbonato de alquileno y alcohol, procedimiento en el cual:

25 (a) el carbonato de alquileno y un material de alimentación de alcohol se introducen en una zona de reacción, para que reaccionen en presencia de un catalizador de la transesterificación, para obtener una corriente rica en alcandiol y una corriente que comprende carbonato de dialquilo y alcohol, corrientes estas que se separan;

(b) la corriente que comprende carbonato de dialquilo y alcohol se hace pasar a través de una zona de destilación extractora, en la cual se adiciona un extractor a la corriente;

30 (c) de la zona de destilación extractora, se obtiene una corriente de vapor rica en alcohol y una corriente inferior, que contiene el extractor y el carbonato de dialquilo;

(d) la corriente inferior de la etapa (c) se separa en una segunda zona de destilación no extractora, para obtener una corriente superior rica en carbonato de dialquilo y una corriente inferior rica en extractor;

(e) la corriente inferior rica en extractor se recicla al menos parcialmente hacia la zona de destilación extractora,

35 en el que la corriente inferior rica en extractor se emplea como una fuente de calor para el material de alimentación de alcohol.

Una ventaja de la presente invención reside en que la energía que se introduce en la zona de destilación puede emplearse en otras etapas del procedimiento. Otra ventaja adicional consiste en que, mientras la técnica anterior sugiere el intercambio térmico indirecto, creando primero un vapor a baja presión que se puede usar como fuente de calor, la presente invención permite el intercambio térmico entre la corriente inferior rica en extractor y el material de alimentación de alcohol. Este mecanismo evitaría la etapa intermedia de crear presión de vapor a baja presión.

40 El documento de la técnica anterior al que se ha hecho referencia anteriormente se dirige a la preparación de carbonato de dimetilo y propilenglicol (1,2-propan-diol), a partir del metanol y carbonato de propileno. En la zona de destilación, se emplea carbonato de propileno. Se hace hincapié en que el presente procedimiento no se limita a estos reactivos específicos. El procedimiento de la presente invención incluye la transesterificación de un carbonato de alquileno con un alcohol. Esta reacción de transesterificación es conocida, y se evidencia, por ejemplo, en el documento de patente de los EE. UU. con el número US-A 5.359,118. Los materiales de partida de la transesterificación se seleccionan, preferiblemente entre carbonato de alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Más preferiblemente, los materiales de partida son carbonato de etileno o carbonato de propileno y metanol, etanol o isopropanol. Los alcoholes que más se prefieren de todos son metanol y etanol.

50 El documento de la técnica anterior también se refiere a una zona de destilación reactiva como la zona de reacción. Resulta evidente para el experto que la reacción se puede llevar a cabo en otros reactores también. Otros reactores adecuados incluyen un reactor de tanque agitado de manera continua, un reactor de flujo de pistón, un reactor de flujo lento ya sea en el modo a favor o en contra de la corriente. Sin embargo, convenientemente, la reacción se

lleva a cabo en una zona de destilación reactiva. La etapa a) se activa porque el carbonato de alquileo se introduce en la parte superior de una zona de destilación reactiva y un material de alimentación de alcohol se introduce en una parte inferior de la zona de destilación reactiva, para reaccionar en presencia de un catalizador de la transesterificación para obtener una corriente rica en alcandiol en la base y una corriente superior que comprende carbonato de dialquilo y alcohol.

La etapa de transesterificación se lleva a cabo, ventajosamente, en una zona de destilación reactiva en la cual el carbonato de alquileo se introduce en la parte superior, de manera tal que el carbonato de alquileo fluya hacia abajo, en un contacto en contra de la corriente con el alcohol que se desplaza hacia arriba. El producto de la reacción es un carbonato de dialquilo y un alcandiol. El carbonato de dialquilo se recupera en la parte superior de la zona como la corriente superior. El alcandiol se recupera como la corriente inferior.

La transesterificación se lleva a cabo, convenientemente, en presencia de un catalizador. Los catalizadores adecuados se han descrito en el documento de patente con el número CN-A 1528735 y en el documento de patente con el número US-A 5.359.118, e incluye hidruros, óxidos, hidróxidos, alcoholatos, amidas o sales de metales alcalinos, es decir, litio, sodio, potasio, rubidio y cesio. Los catalizadores preferidos son hidróxidos o alcoholatos de potasio o sodio. Resulta ventajoso utilizar el alcoholato del alcohol, que se está empleando como material de alimentación. Tal alcoholato puede adicionarse tal como está o se puede formar *in situ*.

Otros catalizadores adecuados son las sales de metales alcalinos, tales como acetatos, propionatos, butiratos o carbonatos. Otros catalizadores adecuados se describen en el documento de patente con el número US-A-5.359.118 y en las referencias mencionadas en él, tales como, EP-A 274.953, US-A 3.803.201, EP-A 1082 y EP-A 180.387.

Las condiciones de transesterificación son conocidas en la técnica e incluyen, convenientemente, una temperatura variable entre 40 y 200 °C, y una presión variable entre 50 y 400 kPa. Preferiblemente, la presión es la cercana a la atmosférica. La temperatura depende del material de alimentación de alcohol y presión usado. La temperatura se mantiene de manera tal que se acerque al punto de ebullición del alcohol pero que lo supere, convenientemente, que sea hasta 5 °C superior al punto de ebullición. En el caso del metanol y la presión atmosférica, la temperatura se acerca a los 65 °C pero los supera, por ejemplo, varía de 65 a 70 °C.

Con posterioridad, la corriente que comprende carbonato de dialquilo y alcohol se separa en la corriente rica en alcohol y el carbonato de dialquilo. Esto se hace mediante la zona de destilación puesto que, tal como se indica en los documentos de patente con los números US-A 5.359.118 y CN-A 1528735, muchos alcoholes y sus correspondientes carbonatos de dialquilo forman azeótropos. Por tanto, es conveniente emplear un extractor para facilitar la separación entre el carbonato de dialquilo y el alcohol. El extractor se puede seleccionar entre varios compuestos, en particular, alcoholes tales como fenol o anisol. Otros extractores adecuados incluyen los compuestos de hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, en particular o-xileno (consultar el documento con el número CN-A 1060091) y oxalatos de dialquilo, en particular, oxalatos de dietilo (consultar el documento con el número US-A 6.392.078). Sin embargo, se prefiere emplear un carbonato de alquileo como extractor. Lo más ventajoso es obtener la separación en presencia del carbonato de alquileo que se está usando como material de partida para el eventual alcandiol. El carbonato de alquileo que más se prefiere de todos es carbonato de propenilo.

La destilación extractora se lleva a cabo, preferiblemente, en dos zonas. En la primera columna, se logra la separación entre el alcohol y una mezcla de carbonato de dialquilo/extractor. En la segunda zona, se logra la separación entre el carbonato de dialquilo y el extractor. El extractor luego se recicla, al menos en parte, hacia la primera zona para un uso renovado. Las relaciones entre el extractor y el alcohol y el extractor y carbonato de dialquilo pueden modificarse entre intervalos amplios. Los intervalos adecuados incluyen de 0,2 a 2,0 moles de extractor por mol de la suma de alcohol y carbonato de dialquilo, preferiblemente, de 0,4 a 1,0 mol por mol.

Cuando el extractor es un carbonato de alquileo, puede ser ventajoso dividir el extractor recuperado en la segunda zona de destilación no extractora entre una porción que se recicla a la zona de destilación extractora y una segunda porción, que se hace pasar a la zona de destilación reactiva para la conversión con el material de alimentación de alcohol. La relación entre el carbonato de alquileo y el alcohol/carbonato de dialquilo en este caso, debe ser tal que la cantidad de carbonato de alquileo sea suficiente como para permitir una buena conversión de la porción que se está introduciendo en la zona de destilación reactiva y una separación efectiva en las zonas de destilación extractora y no extractora.

Las condiciones de destilación para esta separación pueden seleccionarse entre intervalos amplios, tal como lo entenderá la persona experta. Las presiones pueden variar, convenientemente, entre 5 y 400 kPa, y las temperaturas, entre 40 y 200 °C. Si se emplea un carbonato de alquileo como extractor, se debe tener presente que en vista de la estabilidad del carbonato de alquileo, ventajosamente, la temperatura no supera los 180 °C. El límite inferior de temperatura se determina por el punto de ebullición del alcohol. Se prefiere llevar a cabo la separación entre el alcohol y la mezcla de carbonato de dialquilo/extractor a una presión mayor —por ejemplo, variable entre 60 y 120 kPa— y la segunda separación entre el carbonato de dialquilo y el extractor a una presión menor —por ejemplo, variable entre 5 y 50 kPa. Esto permitirá una temperatura que sea lo suficientemente baja como para retener una estabilidad satisfactoria para el carbonato de alquileo si dicho compuesto se utiliza como

extractor, y una separación eficiente entre los compuestos de carbonato. El carbonato de dialquilo obtenido se recupera como producto, opcionalmente, después de una nueva purificación. Esta nueva purificación puede comprender otra etapa de destilación o una etapa de intercambio iónico, según se describe en el documento de patente con el número US-A 5.455.368.

5 La corriente inferior caliente, rica en extractor, provee una fuente de calor para el material de alimentación de alcohol. Allí, es posible crear vapor a partir de la corriente inferior y usar el vapor creado de esta manera como fuente para calentar el material de alimentación de alcohol. Sin embargo, tal como se ha indicado antes, es ventajoso calentar el material de alimentación de alcohol mediante la corriente inferior rica en extractor por intercambio térmico. Esto ahorrará equipamiento adicional. El material de alimentación de alcohol se calienta, preferiblemente, a una temperatura de 65 a 100 °C. Como el material de alimentación de alcohol se introduce, convenientemente, en la zona de destilación reactiva en una fase que es vaporosa al menos en parte, el material de alimentación de alcohol se calienta, preferiblemente, hasta alcanzar la vaporización al menos parcial.

10 Según se ha indicado anteriormente, la corriente inferior rica en extractor que sale de la segunda zona de destilación no extractora tiene, preferiblemente, una temperatura que no es mayor que 180 °C. Su temperatura varía, ventajosamente, entre 150 y 180 °C. Mediante el intercambio térmico con el alcohol, la corriente inferior rica en extractor se enfría. Preferiblemente, la corriente se enfría a una temperatura variable de 120 a 80 °C por el intercambio térmico con el alcohol. Esto dará lugar a un calentamiento satisfactorio del alcohol, y la corriente rica en extractor permanece lo suficientemente tibia como para facilitar la primera etapa de la zona de destilación.

La figura muestra un esquema de flujo de una realización de la invención.

20 En la figura, una zona de destilación reactiva 1, se muestran una zona de destilación extractora 2 y una zona de destilación no extractora 3. El procedimiento se explicará ahora usando carbonato de propileno y metanol como ejemplos. Se entiende que una persona experta en la técnica puede reemplazar estos ejemplos con cualquier otro carbonato de alquilo y alcohol adecuados. Mediante una línea 4, se introduce carbonato de propileno en la parte superior de la zona de destilación reactiva 1. Mediante una línea 5, un catalizador de transesterificación también se hace pasar hacia la parte superior de la zona 1. El metanol, se introduce en una parte inferior de la zona 1 mediante las líneas 6 y 7, pasa en dirección ascendente, y promovido por el catalizador de la transesterificación, reacciona con el carbonato de propileno para formar producto de propilenglicol y el carbonato de dimetilo. El propilenglicol se recupera de la base de la zona de destilación 1, mediante una línea 8. El producto de base en la línea 8 también contiene el catalizador. Por tanto, el producto se separa en una fracción que contiene el catalizador y una fracción del producto en una unidad de separación 9. La separación puede lograrse por destilación. El catalizador se recicla a la zona 1, mediante la línea 5, y el propilenglicol se recupera, de un modo opcional, después de una nueva purificación (que no se muestra) por una línea 10.

35 Es conveniente usar un excedente estequiométrico del metanol. Por lo tanto, una mezcla de metanol y carbonato de dimetilo se hace pasar desde la parte superior de la zona 1, mediante una línea 11, y se hace pasar a la primera zona de destilación extractora 2. Por medio de una línea 12, el carbonato de propileno se hace pasar hacia la zona de destilación extractora 2. El extractor, es decir, el carbonato de propileno, se introduce en la zona extractora a un nivel mayor que la mezcla de metanol y carbonato de dimetilo. La zona de destilación deriva en la separación de un producto rico en metano, que se hace pasar desde la parte superior de la zona 2 mediante la línea 7, y que se recicla hacia la zona de destilación reactiva 1 como metanol de reciclado. Es ventajoso introducir el metanol de reciclado a un nivel mayor en la zona reactiva 1 que el metanol (constituyente) el cual se suministra mediante la línea 6. Desde la base de la zona de destilación, se obtiene una mezcla principalmente de carbonato de dimetilo y carbonato de propileno. Esta mezcla se hace pasar hacia la segunda zona de destilación no extractora 3 mediante la línea 13. En esta destilación, el carbonato de dimetilo se recupera por medio de la línea 14 en la parte superior, en tanto que el carbonato de propileno se recupera en la base. Mediante una línea 15, el carbonato de propileno se divide en una corriente que, por medio de la línea 4, se introduce en la zona de destilación reactiva 1, y una segunda corriente que, mediante las líneas 16 y 12, se recicla hacia la zona de destilación extractora 2.

Como la temperatura del carbonato de propileno en la línea 15 es lo suficientemente elevado, el metanol que se está suministrando a la zona 1 mediante la línea 6 se somete al intercambio térmico en la unidad 17, con el carbonato de propileno en la línea 15.

50 Se observa que el esquema de flujo de la figura es esquemático. No se han mostrado otras unidades más detalladas, tales como los reflujos y calderines en las zonas de destilación. También será evidente que las corrientes de los productos en las líneas 14 y 10 pueden volver a purificarse.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para la producción de carbonato de dialquilo y alcandiol a partir de la transesterificación de carbonato de alquileno y alcohol, procedimiento en el cual:
- 5 (a) el carbonato de alquileno y un material de alimentación de alcohol se introducen en una zona de reacción, para que reaccionen en presencia de un catalizador de la transesterificación, para obtener una corriente rica en alcandiol y una corriente que comprende carbonato de dialquilo y alcohol, corrientes estas que se separan;
- (b) la corriente que comprende carbonato de dialquilo y alcohol se hace pasar a través de una zona de destilación extractora, en la cual se adiciona un extractor a la corriente;
- 10 (c) de la zona de destilación extractora, se obtiene una corriente de vapor rica en alcohol y una corriente inferior que contiene el extractor y el carbonato de dialquilo;
- (d) la corriente inferior de la etapa (c) se separa en una segunda zona de destilación no extractora para obtener una corriente superior rica en carbonato de dialquilo y una corriente inferior rica en extractor;
- (e) la corriente inferior rica en extractor se recicla al menos parcialmente hacia la zona de destilación extractora,
- 15 en el que la corriente inferior rica en extractor se emplea como una fuente de calor para el material de alimentación de alcohol.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual en la etapa (a), el carbonato de alquileno se introduce en la parte superior de un zona de destilación reactiva y un material de alimentación de alcohol se introduce at un parte inferior de la zona de destilación reactiva, para que reaccione en presencia de un catalizador de la transesterificación para obtener una corriente rica en alcandiol en la base y una corriente superior que comprende carbonato de
- 20 dialquilo y alcohol.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el cual el extractor se selecciona del grupo que consiste en fenol, anisol y carbonato de alquileno.
4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el cual el carbonato de alquileno es carbonato de propileno.
5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 4, en el cual el alcohol se calienta mediante la corriente inferior rica en extractor, por intercambio térmico.
- 25 6. Un procedimiento según la reivindicación 5, en el cual el alcohol se calienta hasta una temperatura variable entre 65 y 100 °C.
7. Un procedimiento según la reivindicación 5 o 6, en el cual el alcohol se calienta al menos hasta la vaporización parcial.
- 30 8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 7, en el cual la corriente inferior rica en extractor sale de la segunda zona de destilación no extractora a una temperatura de 150 a 180 °C.
9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 8, en el cual la corriente inferior rica en extractor se enfría por intercambio térmico con el alcohol a una temperatura de 120 a 80 °C.
- 35 10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 9, en el cual la presión en la zona de destilación extractora varía entre 60 y 120 kPa, y la presión en la segunda zona de destilación no extractora varía entre 5 y 50 kPa.

Fig.1.

