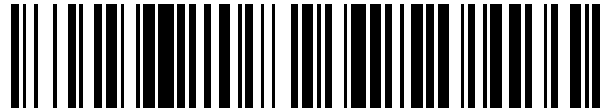


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 544**

51 Int. Cl.:

C07D 317/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2009 E 09714427 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016 EP 2262788**

54 Título: **Procedimiento de separación con membrana para la separación de sustancias de alto punto de ebullición en la preparación de 1,3-dioxolan-2-onas**

30 Prioridad:

29.02.2008 EP 08152146

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

13.04.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**BIRNBACH, STEFAN;
KLINK, HANS;
MUGRAUER, HANS-MARTIN y
VOSS, HARTWIG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 566 544 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 separación con membrana para la separación de sustancias de alto punto de ebullición en la preparación de 1,3-dioxolan-2-onas

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación en continuo de una 1,3-dioxolan-2-ona, en el que una descarga de la zona de reacción se somete a un fraccionamiento por medio de una membrana semipermeable para la separación de subproductos poliméricos.

10 Se sabe que las 1,3-dioxolan-2-onas, tales como carbonato de etileno o carbonato de propileno, se preparan mediante reacción de un oxirano (tal como óxido de etileno u óxido de propileno) correspondiente con dióxido de carbono en fase líquida en presencia de un catalizador presente homogéneamente en la fase líquida. Un procedimiento de este tipo se describe, por ejemplo, en el documento DE 19819586 A1. El procesamiento de la descarga de la reacción, es decir, el aislamiento del producto y la separación del catalizador para su reciclado a la zona de reacción, se realiza, a este respecto, según procedimientos conocidos, tales como destilación, extracción o destilación por arrastre de vapor. Un modo de procedimiento habitual comprende la separación por destilación de sustancias de bajo punto de ebullición y producto y el posterior reciclado del producto de fondo que contiene catalizador a la reacción. La desventaja de este modo de procedimiento es que los subproductos de alto punto de ebullición de la reacción, tales como los poliéteres cíclicos y lineales producidos a partir de los oxiranos usados, se acumulan en el sistema de reacción. Estas sustancias de alto punto de ebullición, que pueden presentar pesos moleculares de hasta aproximadamente 20000 dalton, provocan un aumento de la viscosidad en la corriente de reciclado de catalizador. En circunstancias normales, por lo tanto, en el procesamiento por destilación, por ejemplo, 15 el fondo de destilación enriquecido en sustancias de alto punto de ebullición se debe retirar conjuntamente con el catalizador contenido en el mismo. Esto es causa de un perjuicio económico en el procedimiento debido a la parada necesaria de la instalación, así como a la pérdida de catalizador y de producto producida en la eliminación de las sustancias de alto punto de ebullición. Existe, por lo tanto, la necesidad de un procedimiento de preparación en continuo de 1,3-dioxolan-2-onas que no presente estas desventajas.

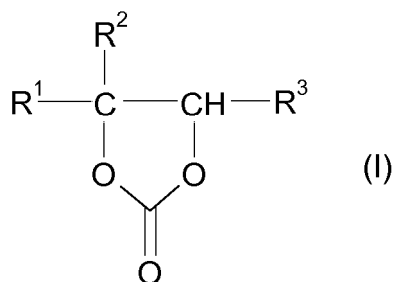
25 Se sabe que para la separación de catalizadores homogéneos en procedimientos de síntesis en continuo se usan membranas semipermeables. En los documentos DE 10328713 A1 y DE 10328715 A1 se describen procedimientos de este tipo. Estos procedimientos se basan, no obstante, en un planteamiento del problema químicamente diferente, a saber, la adición de dos olefinas terminales que portan al menos dos grupos funcionales. En el procesamiento de la descarga de la reacción de la preparación de 1,3-dioxolan-2-onas se producen las sustancias de alto punto de ebullición en mezcla con las 1,3-dioxolan-2-onas usadas generalmente también como disolventes de reacción y con el catalizador. Debido a que la formación de 1,3-dioxolan-2-onas, a diferencia de la química descrita en los documentos DE 10328713 A1 y DE 10328715 A1, es una reacción de equilibrio, en este caso debe contarse con un bloqueo irreversible de la membrana, producido por el oxirano formado en la reacción inversa (por ejemplo, mediante reacción del oxirano con grupos funcionales reactivos sobre la superficie y/o en los poros de la membrana) 30 o por la deposición de productos poliméricos del oxirano sobre y en la membrana. A este respecto, se esperaba también que el alargamiento de cadena de los polímeros que se han depositado en la superficie y/o en los poros de la membrana por medio de otra adición de oxirano desempeñara un papel negativo con respecto a un bloqueo irreversible de la membrana.

40 El documento KR 2007 016 666 describe un procedimiento catalítico en continuo para la preparación de carbonatos de alquileno a partir de óxidos de alquileno y CO₂ y la separación de la mezcla producto por medio de un procedimiento de separación con membrana.

El documento DE 198 19 586 describe un procedimiento catalítico en continuo para la preparación de 1,3-dioxolan-2-onas a partir de CO₂ y oxiranos sin una etapa de separación con membrana.

45 Sorprendentemente, se ha hallado ahora que es posible separar de la descarga de la reacción de la preparación de 1,3-dioxolan-2-ona los subproductos de alto punto de ebullición (poliméricos) mediante un procedimiento de separación con membrana. A este respecto, es particularmente sorprendente que la separación de las sustancias de alto punto de ebullición sea posible a partir del retentado de la separación con membrana, sin que se produzca una disminución marcada de la permeabilidad de la membrana debida a la deposición o la formación de polímeros sobre la superficie de la membrana y/o en los poros de la membrana. El procedimiento según la invención es adecuado, 50 por lo tanto, de un modo ventajoso, también para la separación en continuo de los subproductos poliméricos formados. Pueden evitarse tanto paradas regulares de la instalación como también una pérdida de catalizador no económica.

Un objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento de preparación en continuo de una 1,3-dioxolan-2-ona de la fórmula general I

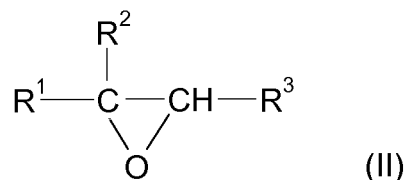


en la que

R¹ representa hidrógeno o un resto orgánico con 1 a 40 átomos de carbono,

5 R² y R³, independientemente uno de otro, representan hidrógeno o alquilo C₁-C₄, pudiendo también estar unidos R² y R³ entre sí formando un anillo de cinco o seis miembros, en el que:

a) en una zona de reacción se hace reaccionar un oxirano de la fórmula general II



en la que R¹, R² y R³ poseen los significados indicados anteriormente, con dióxido de carbono en fase líquida en presencia de un catalizador presente homogéneamente en la fase líquida,

10 b) se extrae de la zona de reacción una descarga líquida que contiene subproductos de reacción poliméricos y se somete a un procesamiento que comprende el fraccionamiento por medio de una membrana semipermeable con obtención de un permeado y un retentado, reteniéndose una porción de alto peso molecular de los subproductos poliméricos en la membrana, separándose una corriente constituida esencialmente por el compuesto (I), el catalizador y los subproductos poliméricos de la descarga de la zona de reacción en la etapa

15 b) y sometiéndola al menos parcialmente a fraccionamiento por medio de una membrana semipermeable, transfiriéndose el catalizador al menos parcialmente al permeado, conteniendo el permeado al menos el 70 % del catalizador presente en la corriente usada para la separación con membrana, y

c) a partir del permeado se proporciona una corriente de descarga que contiene la porción de alto peso molecular de los productos poliméricos.

20 La preparación del compuesto (I) conduce a la formación de subproductos de alto punto de ebullición, que se trata esencialmente de oligómeros y polímeros, que están derivados de los oxiranos (II) usados para la reacción. A este respecto puede tratarse tanto de compuestos lineales como también cíclicos. Estos subproductos se resumen en el marco de la presente invención con la denominación "subproductos poliméricos".

25 Debido al desarrollo de la reacción en continuo, se produce al comienzo del procedimiento según la invención, en primer lugar, un aumento del peso molecular de los subproductos contenidos en la descarga de la zona de reacción, hasta que se alcanza el límite de separación de la(s) membrana(s) usada(s). Después se establece debido a la exclusión de la porción de alto peso molecular esencialmente un estado estacionario, es decir, la concentración de subproductos poliméricos no aumenta esencialmente más en la descarga de la zona de reacción. La "porción de alto peso molecular" de los subproductos poliméricos es, en el marco de la presente invención, la porción que se retiene con la membrana. La "porción de bajo peso molecular" de los subproductos poliméricos es la porción correspondiente que es capaz de pasar a través de la membrana al permeado (es decir, el límite de separación de la membrana usada determina lo que en el sentido de la invención es la porción de bajo peso molecular y lo que es la porción de alto peso molecular de los subproductos poliméricos). A partir de la porción de bajo peso molecular reciclada a la reacción con el catalizador se forman mediante otra adición de oxirano de nuevo subproductos de alto

30

35 peso molecular.

Para el fraccionamiento por medio de una membrana semipermeable en la etapa b) se usa una corriente que está constituida esencialmente por la 1,3-dioxolan-2-ona de la fórmula general I (producto), el catalizador y los subproductos poliméricos. El catalizador y el producto se transfieren, a este respecto, al menos parcialmente al permeado. Es preferente un procedimiento en el que adicionalmente:

d) el permeado se recicla al menos parcialmente a la zona de reacción de la etapa a) y/o al procesamiento de la etapa b).

La reacción del oxirano (II) con dióxido de carbono en la etapa a) se realiza en una zona de reacción, que puede presentar uno o varios (por ejemplo, dos, tres o más de tres) reactores. Los reactores pueden ser reactores iguales o diferentes. Estos pueden presentar, por ejemplo, en cada caso características de mezclado iguales o diferentes y/o estar subdivididos una o varias veces mediante tabiques. Los reactores resistentes a la presión adecuados para la fabricación de 1,3-dioxolan-2-onas de la fórmula I son conocidos por el experto. Entre los mismos se encuentran los reactores habituales en general para reacciones gas-líquido, tales como, por ejemplo, reactores tubulares, reactores de haces tubulares, reactores con recirculación de gas, columnas de burbujeo, aparatos con circulación en bucles, tanques con agitación (que también pueden estar equipados como cascadas de tanques con agitación), reactores de extracción por aire comprimido, etc.

Un procedimiento adecuado para la reacción en un reactor de dos partes, en el que en la primera parte se realiza la reacción con retromezclado hasta una conversión del oxirano de al menos el 80 % y en la segunda parte la reacción en condiciones no de retromezclado, conduciéndose el dióxido de carbono en la totalidad de la zona de reacción en contracorriente al oxirano, se describe en el documento DE 19819586.

La temperatura en la reacción de la etapa a) es, en general, de aproximadamente 60 a 160 °C, preferentemente de 70 a 150 °C, de modo particularmente preferente de 90 a 145 °C. En una realización de la reacción en más de un reactor, puede ajustarse en cada reactor posconectado otra temperatura distinta a la del reactor precedente. En una forma de realización especial, el reactor posconectado correspondiente opera con una temperatura superior a la del reactor precedente. Adicionalmente puede presentar cada reactor dos o más zonas de reacción, que se operan a temperaturas diferentes. Así, por ejemplo, puede ajustarse en una segunda zona de reacción otra temperatura, preferentemente más elevada, que en la primera zona de reacción o en cada zona de reacción posterior una temperatura superior a la zona de reacción precedente, por ejemplo, para lograr una reacción lo más completa posible.

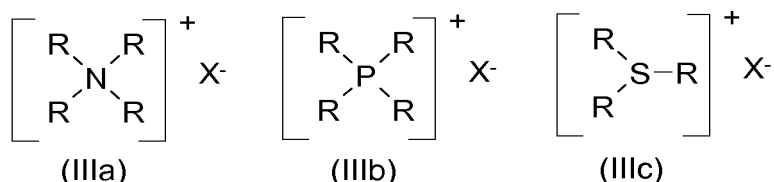
La presión de reacción en la etapa a) es, en general, aproximadamente 200 a 5000 kPa, de modo particularmente preferente de 500 a 4000 kPa, particularmente de 1000 a 3000 kPa. De forma deseable puede ajustarse, al usar varios reactores, en cada reactor posterior otra presión (preferentemente superior) a la del reactor anterior.

Los materiales de partida dióxido de carbono y oxirano pueden alimentarse a la zona de reacción en corrientes paralelas o en contracorriente. También es posible una forma de realización en la que el dióxido de carbono y el oxirano se alimentan en una parte de la zona de reacción en corrientes paralelas y en otra parte en contracorriente. Es preferente en la zona de reacción total alimentar dióxido de carbono y oxirano en contracorriente.

De la zona de reacción se extrae según la invención una descarga líquida y se usa para el procesamiento posterior. Adicionalmente puede extraerse de la cabeza del reactor o, en una zona de reacción de varios reactores, de uno de los reactores, una descarga gaseosa. Esta contiene dióxido de carbono sin reaccionar, así como dado el caso otros componentes gaseosos, tales como oxirano (II) y/o gases inertes (gases nobles, nitrógeno). La descarga gaseosa puede alimentarse si se desea parcial o totalmente de nuevo a la zona de reacción. Si se desea, la descarga gaseosa también puede retirarse parcial o totalmente, para evitar un aumento de la concentración de componentes gaseosos inertes en la zona de reacción.

Como catalizadores para el procedimiento según la invención pueden usarse catalizadores conocidos por la literatura, por ejemplo, por los documentos US-A 2773070, US-A 2773881, Chem. Lett. (1979) p. 1261, Chem. Lett. (1977) p. 517, documentos DE-A 3529263, DE-B 1169459, EP-A 069494 o EP-B 543249, para reacciones de este tipo. Preferentemente se usan como catalizadores sales de onio o sales metálicas o mezclas de las mismas.

Como sales de onio son adecuados, en principio, todos los compuestos de este tipo, entre los mismos particularmente sales de amonio, de fosfonio y de sulfonio de las fórmulas generales IIIa a IIIc



en las que los sustituyentes R significan restos hidrocarburo iguales o diferentes con 1 a 20 átomos de C en cada caso, siendo la suma de los átomos de C en los restos R en cada caso no superior a 24, y en las que X representa un equivalente aniónico, preferentemente halogenuro, particularmente bromuro o yoduro.

Son preferentes sales de amonio de la fórmula IIIa, en particular bromuro de tetraetilamonio. Además son preferentes los compuestos IIIa en los que los tres restos R representan grupos alquilo C₁-C₄, tales como metilo o

etilo, y el cuarto grupo R representa bencilo o alquilo C₆ a C₁₈ sin ramificar.

Son preferentes como catalizadores, además, sales de fosfonio IIIb que están derivadas de trifenilfosfina y su cuarto sustituyente está introducido en la molécula mediante cuaternación con un bromuro de alquilo C₁ a C₆.

5 Una sal de sulfonio IIIc adecuada es, por ejemplo, el yoduro de trimetilsulfonio fácilmente producible. En general, las sales de amonio y de fosfonio son más adecuadas que las sales de sulfonio.

10 En general, los restos hidrocarburo R de los compuestos IIIa a IIIc pueden significar grupos alquilo C₁ a C₂₀ ramificados o preferentemente no ramificados, grupos arilalquilo tales como grupos bencilo, los grupos ciclohexilo y grupos aromáticos tales como los grupos fenilo o los grupos p-tolilo. Además los restos alquilo R pueden estar unidos entre sí, por ejemplo formando un anillo de piperidina. Como aniones se consideran además de halogenuro, por ejemplo, sulfato y nitrato.

A menudo, y concretamente particularmente en el caso de los bromuros de onio, no es necesario partir de las sales IIIa a IIIc mismas, sino que basta con usar sus precursores, bases y reactivos de cuaternación, a partir de los que se forman in situ los productos de cuaternación IIIa a IIIc activos.

15 Como sales metálicas se consideran sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de transición, en particular de metales de transición divalentes, por ejemplo sales de sodio, potasio, magnesio, calcio, aluminio, manganeso (II), hierro (II), níquel (II), cobre (II), cinc, cadmio o plomo (II). Como aniones para estas sales son adecuados sulfato, nitrato, fosfato, carbonato, acetato, formiato, así como, sobre todo, halogenuros tales como cloruro, bromuro y yoduro. Se logran unos resultados particularmente buenos con sales de cinc tales como sulfato de cinc, nitrato de cinc, fosfato de cinc, carbonato de cinc, acetato de cinc, formiato de cinc, cloruro de cinc, bromuro de cinc o yoduro de cinc. Se pueden usar, naturalmente, también mezclas de sales metálicas de este tipo, lo mismo tiene validez también para las sales de onio mencionadas anteriormente. También son posibles mezclas de sales de onio con sales metálicas y muestran en algunos casos ventajas sorprendentes.

20

La cantidad de las sales de onio usadas como catalizadores y/o las sales metálicas es generalmente no crítica. Preferentemente se usan aproximadamente del 0,01 al 3 % en peso, con respecto al oxirano (II) usado.

25 En una forma de realización preferente se usan como catalizadores bromuros de metales alcalinos, yoduros de metales alcalinos, bromuros de tetraalquilamonio, yoduros de tetraalquilamonio, halogenuros de metales divalentes o mezclas de los mismos.

30 En una forma de realización muy particularmente preferente se usan como catalizadores una mezcla de sales de onio, en particular sales de amonio, fosfonio y/o sulfonio de las fórmulas generales IIIa a IIIc, y sales de cinc, en particular las mencionadas explícitamente anteriormente. La cantidad activa de sales de cinc se encuentra, a este respecto, según la reactividad del oxirano usado, la actividad de la sal de onio y las otras condiciones de reacción de 0,1 a 1,0 mol, preferentemente entre 0,3 y 0,7 mol, por mol de sal de onio.

35 Para el procedimiento según la invención son adecuados disolventes inertes, por ejemplo dioxano, tolueno o acetona. Si se usa para la reacción un disolvente, este se encuentra normalmente en cantidades de aproximadamente el 10 al 100 % en peso, con respecto al oxirano (II) usado. Si el producto del procedimiento I es líquido en las condiciones de reacción, se usa adecuadamente este como disolvente, preferentemente con el único disolvente. Se ha demostrado en dichos casos que es favorable disolver el catalizador en el producto del procedimiento y dosificar esta solución, no añadiéndose prácticamente ningún otro disolvente al reactor de reacción. A este respecto, la concentración del catalizador en el producto del procedimiento (I) es habitualmente del 0,5 al 20 % en peso, en particular del 1 al 15 % en peso. La relación molar de las cantidades de adukto (II) añadidas en la misma unidad de tiempo al producto del procedimiento añadido con el catalizador (I) es generalmente de 100:1 a 1:1, particularmente de 50:1 a 2:1.

40

45 En el procedimiento según la invención se usan las corrientes de educto de oxirano (II) y dióxido de carbono preferentemente en una relación molar de 1:1 a 1:1,05, particularmente de 1:1 a 1:1,02. Un posible ligero exceso de dióxido de carbono es ventajoso para compensar las pérdidas de dióxido de carbono al despresurizar la descarga de la zona de reacción.

Normalmente se logra con el procedimiento según la invención prácticamente las mismas conversiones de (II), generalmente de al menos el 99 %, particularmente de al menos el 99,5 %, sobre todo al menos el 99,9 %.

Restos adecuados R¹ son:

- 50 - hidrógeno,
- restos alifáticos saturados e insaturados, ramificados y no ramificados, con hasta 40 átomos de C, particularmente de hasta 18 átomos de C,
 - grupos iso- o heterocíclicos cicloalifáticos con preferentemente 5 a 7 miembros de anillo,

- grupos iso- o heterocíclicos aromáticos y

- restos mixtos con agrupaciones del tipo mencionado anteriormente, por ejemplo restos aralifáticos tales como el grupo bencilo.

5 Los restos R¹ distintos al hidrógeno pueden portar uno o varios sustituyentes tales como halógeno, grupos nitro, grupos amino libres o sustituidos, grupos hidroxilo, grupos formilo o grupos ciano o contener las agrupaciones éter, cetona o éster. Preferentemente, R¹ representa hidrógeno.

10 Los restos R² y R³ son generalmente hidrógeno o el grupo metilo, así como los restos que están unidos entre sí formando un anillo de cinco o seis miembros, de los que el óxido de ciclohexeno como compuesto II es un ejemplo. Si II contiene dos anillos de oxirano con, en cada uno, una agrupación (CH₂-), están contenidos los bis-dioxolano I correspondientes; los anillos de oxirano que están sustituidos en ambos átomos de C se atacan generalmente más lentamente que los que solo están sustituidos en uno de la átomos de C. Preferentemente como oxirano (II) se usa óxido de etileno u óxido de propileno, especialmente óxido de etileno.

En una forma de realización preferente, se fabrica con el procedimiento según la invención carbonato de etileno o carbonato de propileno.

15 De la zona de reacción se extrae según la invención una corriente líquida como descarga y se somete a una procesamiento (= etapa b) del procedimiento según la invención).

La descarga líquida extraída de la zona de reacción contiene en general los componentes siguientes:

- 1,3-dioxolan-2-ona de la fórmula I,

- catalizador,

20 - subproductos poliméricos,

- disolvente usado dado el caso para la reacción,

- dado el caso dióxido de carbono disuelto,

- dado el caso oxirano de la fórmula II disuelto.

25 El procesamiento de la etapa b) comprende como etapa esencial un procedimiento de separación con membrana. A este respecto, se logra de una forma ventajosa separar el catalizador usado para la reacción y las sustancias de alto punto de ebullición formadas en la reacción siempre que se posibilite una descarga de las sustancias de alto punto de ebullición pobres en catalizador o en el caso ideal exentas de catalizador.

30 El permeado contiene según la invención (en una separación con membrana de varias etapas con respecto a todas las etapas) al menos el 70 % en peso, particularmente al menos el 80 % en peso, especialmente al menos el 90 % en peso, del catalizador contenido en la corriente usada para la separación con membrana.

Preferentemente, la descarga de la zona de reacción contiene una proporción de subproductos poliméricos de como máximo el 6 % en peso, de modo particularmente preferente como máximo del 5 % en peso, especialmente como máximo el 4 % en peso, con respecto al peso total de la descarga de reacción.

35 Preferentemente, para la separación con membrana de la etapa b) no se usa inmediatamente la descarga líquida de la zona de reacción, sino que en primer lugar se somete a una separación de una parte de los componentes contenidos en la misma. Según la invención en la etapa b) de la descarga de la zona de reacción se separa una corriente constituida esencialmente por el compuesto (I), el catalizador y los subproductos poliméricos. Según la invención, esta corriente se somete después al menos parcialmente a un fraccionamiento por medio de una membrana semipermeable. En una forma de realización especial esta corriente se divide en una primera y en una
40 segunda corriente parcial, reciclándose la primera corriente parcial a la zona de reacción y la segunda corriente parcial se somete al fraccionamiento por medio de una membrana semipermeable.

Preferentemente, de la descarga de la zona de reacción antes de la separación con membrana se separan de la misma dióxido de carbono disuelto y/u oxirano de la fórmula II al menos parcialmente.

45 Además es preferente separar de la descarga de la zona de reacción antes de la separación con membrana una corriente que está constituida esencialmente por el producto de reacción, es decir, el compuesto (I).

50 Tal como se ha indicado anteriormente, la separación del dióxido de carbono y/u oxirano puede realizarse mediante una descarga gaseosa aparte de la zona de reacción. Si el procedimiento según la invención está diseñado como un procedimiento de descarga líquida pura, la descarga de la zona de reacción puede someterse para la separación del dióxido de carbono disuelto en la misma y/u oxirano (II) en primer lugar a una etapa de despresurización. A este respecto, se realiza generalmente un fraccionamiento en una fase líquida que esencialmente está constituida por el

compuesto (I), subproductos poliméricos, el catalizador disuelto homogéneamente y dado el caso cantidades reducidas de dióxido de carbono disuelto y/u oxirano (II), y una fase gaseosa, que esencialmente está constituida por dióxido de carbono y/u oxirano (II). La fase gaseosa resultante de la etapa de despresurización puede reciclarse parcial o totalmente a la zona de reacción. Este reciclado puede realizarse conjuntamente con una de las corrientes gaseosas que se alimentan a la zona de reacción o aparte. La fase líquida obtenida en la etapa de despresurización se somete preferentemente a otro fraccionamiento según un procedimiento habitual conocido por el experto. Preferentemente, la fase líquida se somete a una destilación con obtención de una corriente constituida esencialmente por el compuesto (I) y una corriente constituida esencialmente por el compuesto (I), el catalizador y los subproductos poliméricos. La corriente mencionada en último lugar se usa después para la separación con membrana.

Preferentemente esta corriente contiene una proporción de subproductos de alto punto de ebullición de como máximo el 30 % en peso, preferentemente como máximo el 25 % en peso, de modo particularmente preferente de como máximo el 20 % en peso, con respecto al peso total de la corriente constituida esencialmente por el compuesto (I), el catalizador y los subproductos poliméricos.

En una forma de realización especial la corriente mencionada en último lugar se separa en una primera y una segunda corriente parcial, reciclándose la primera corriente parcial en la zona de reacción y usándose la segunda corriente parcial para la separación con membrana.

Como alternativa puede someterse la descarga de la zona de reacción inmediatamente a un fraccionamiento por destilación en

- una corriente constituida esencialmente por dióxido de carbono sin reaccionar y/u oxirano (II),
- una corriente constituida esencialmente por el compuesto (I) y
- una corriente constituida esencialmente por el compuesto (I), el catalizador y los subproductos poliméricos.

El fraccionamiento por destilación de la descarga de reacción puede realizarse según procedimientos habituales conocidos por el experto. Los dispositivos adecuados para el fraccionamiento por destilación comprenden columnas de destilación, tales como columnas de platos, que pueden estar provistos de campanas, placas de cribado, platos de cribado, empaquetamientos, tabiques, válvulas, descargas laterales, etc. Son adecuadas especialmente columnas con tabiques separadores, que pueden estar provistas de canales de descarga laterales, tuberías de recirculación, etc. Para la destilación puede usarse una combinación de dos o más de dos columnas de destilación. Además son adecuados evaporadores, tales como evaporadores de capa fina, evaporadores de película descendente, evaporadores Sambay, etc., y combinaciones de los mismos.

La destilación se realiza preferentemente a una temperatura del fondo en el intervalo de aproximadamente 30 a 160 °C, de modo particularmente preferente de 50 a 150 °C, en particular de 70 a 140 °C.

La destilación puede llevarse a cabo a presión normal, a presión aumentada o a presión reducida. Preferentemente la presión en la destilación se encuentra en el intervalo de aproximadamente 0,05 kPa a 150 kPa, de modo particularmente preferente de 0,1 kPa a 120 kPa, en particular de 1 kPa a 110 kPa.

Para la separación de subproductos poliméricos se pone en contacto con una membrana con presión una corriente que puede obtenerse de la descarga de la zona de reacción, que contiene adicionalmente un compuesto (I) y el catalizador, y se retira un permeado (filtrado) que contiene la porción de bajo peso molecular de los subproducto poliméricos y el catalizador disuelto de la parte posterior de la membrana a una presión más reducida que en el lado de alimentación. Como retentado se obtiene una solución concentrada de la porción de alto peso molecular de los subproductos poliméricos (impurezas de alto punto de ebullición), que está empobrecida en catalizador.

En una forma de realización preferente, el fraccionamiento se realiza por medio de una membrana en la etapa b) en dos o más de dos etapas (por ejemplo, en 3, 4, 5 o 6).

En una forma de realización preferente se añade la cantidad de permeado separada en el fraccionamiento con membrana al menos parcialmente al retentado mediante a través de la alimentación de líquido. Esta adición puede realizarse en continuo o de modo discontinuo. Una separación con membrana (ultrafiltración) en la que el material retenido no se concentra, sino en la que la cantidad separada se añade al permeado, se denomina también diafiltración. Cuando el fraccionamiento por medio de membrana de la etapa b) se realiza en dos o más de dos etapas, puede diseñarse una etapa, una parte de las etapas o todas las etapas como diafiltración. Si se usa como disolvente para la reacción del producto (I); se usa como líquido adicionalmente añadido en la diafiltración preferentemente también el compuesto (I).

En otra forma de realización preferente, en la separación con membrana de la etapa b) no se añade la cantidad de líquido separada con el permeado. Una ultrafiltración, en la que la cantidad separada no se añade al permeado, se denomina según la invención concentración. Cuando el fraccionamiento por medio de membrana de la etapa b) se realiza en dos o más de dos etapas, puede diseñarse una etapa, una parte de las etapas o todas las etapas como

concentración.

5 En una forma de realización preferente el fraccionamiento con membrana comprende varias etapas, que están conectadas en serie. A este respecto, la corriente de alimentación se alimenta a un primer fraccionamiento con membrana (primera etapa), reciclándose la corriente de retentado resultante a la etapa siguiente. La corriente de descarga que contiene las porciones de alto peso molecular de los subproductos poliméricos y una corriente enriquecida en compuesto (I) y/o disolvente.

En una forma de realización especial el fraccionamiento por medio de membrana de la etapa b) comprende en primer lugar al menos una etapa de concentración y a continuación al menos una etapa de diafiltración.

10 Además preferentemente el fraccionamiento se realiza por medio de membrana de la etapa b) en continuo.

15 Las membranas semipermeables adecuadas presentan una permeabilidad suficiente para el catalizador presente homogéneamente en el medio de reacción. Presentan además una capacidad de retención suficiente para la porción de alto peso molecular de los subproductos poliméricos contenidos en el medio de reacción, es decir, son capaces de retener compuestos de peso molecular elevado que, por ejemplo, se forman mediante oligomerización o polimerización de los oxiranos (II).

Para el fraccionamiento con membrana se usa al menos una membrana con un límite de separación en el intervalo de 500 a 20000 dalton, preferentemente de 750 a 10000 dalton, en particular de 1000 a 5000 dalton. El tamaño de poro promedio medio de la membrana es en general de 0,8 a 20 nm, preferentemente de 0,9 a 10 nm, de modo particularmente preferente de 1 a 5 nm.

20 Las membranas semipermeables usadas según la invención presentan al menos una capa de separación que puede estar constituida por uno o por varios materiales. Estos materiales se seleccionan preferentemente entre polímeros orgánicos, materiales cerámicos, metales, carbono y combinaciones de los mismos. Los materiales adecuados a la temperatura de filtración son estables en el medio de alimentación. Son preferentes membranas de al menos un material inorgánico.

25 Los materiales cerámicos preferentes son, por ejemplo, óxido de α -aluminio, óxido de circonio, dióxido de titanio, carburos de silicio o materiales cerámicos mixtos.

Los polímeros orgánicos adecuados son, por ejemplo, polipropileno, politetrafluoroetileno, poli(difluoruro de vinilideno), polisulfona, polietersulfona, polietercetona, poliamida, poliimida, poliacrilonitrilo, celulosa regenerada, polímeros de silicona.

30 De modo particularmente preferente en el procedimiento según la invención se usa una membrana inorgánica constituida por varias capas.

Por motivos mecánicos, las capas de separación se aplican generalmente sobre una subestructura porosa de una o de varias capas de los mismos materiales o también de varios materiales diferentes que la capa de separación. Los ejemplos de posibles combinaciones de materiales se indican en la tabla siguiente:

Capa límite	Subestructura (más gruesa que la capa límite)
Metal	Metal
Cerámica	Metal, cerámica, o carbono
Polímero	Polímero, metal, cerámica o cerámica sobre metal
Carbono	Carbono, metal o cerámica
Cerámica: α -Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , TiO ₂ , SiC, materiales cerámicos mixtos Polímero: por ejemplo PP, PTFE, PVDF, polisulfona, polietersulfona, polietercetona, poliamida, poliacrilonitrilo, celulosa regenerada	

35 Son particularmente preferente capas de separación de cerámica.

Pueden usarse en principio las membranas en geometría plana, tubular, de elementos de varios canales, capilar o de devanado, para la carcasa a presión correspondiente que está disponible, que permitan una separación entre el retentado y el permeado.

40 Las presiones transmembrana óptimas entre retentado y permeado dependen del diámetro de los poros de

membrana, de las condiciones hidrodinámicas, que influyen en la construcción de la capa de cubierta y de la estabilidad mecánica de la membrana a la temperatura de filtración. Se encuentran en general en un intervalo de 20 a 3000 kPa, de modo particularmente preferente en un intervalo de 50 a 2000 kPa. Presiones transmembrana superiores conducen generalmente a flujos de permeado superiores. A este respecto, en el caso en el que están conectados varios módulos en serie, la presión transmembrana para cada módulo, por medio del aumento de la presión del permeado, se reduce y con ello se ajusta. La temperatura de operación depende de la estabilidad de la membrana y de la estabilidad de la temperatura de la alimentación. Un intervalo de temperatura adecuado para la separación con membrana de la etapa b) es de 20 a 90 °C, preferentemente de 40 a 80 °C. A este respecto pueden limitarse los puntos de fusión de los productos al intervalo de temperatura. Temperaturas superiores conducen generalmente a flujos de permeado superiores. Los flujos de permeado que pueden lograrse dependen fuertemente del tipo de membrana usado y de la geometría de la membrana, de las condiciones del procedimiento, de la composición de la alimentación (esencialmente de la concentración de polímeros). Los flujos se encuentran normalmente en un intervalo de 0,5 a 100 kg/m²/h, preferentemente de 1 a 50 kg/m²/h.

Se pueden usar, por ejemplo, las membranas siguientes:

Fabricante	Membrana	Límite de separación (kD) Diámetro de poro (nm)
Inopor GmbH	γ -Al ₂ O ₃ sobre cerámica /1, 2	5 nm; 7,5 kD
	TiO ₂ sobre cerámica/1, 2	5 nm; 8,5 kD
	TiO ₂ sobre cerámica /1, 2	0,9 nm; 0,5 kD
	TiO ₂ sobre cerámica /1, 2	1 nm; 0,8 kD
	ZrO ₂ sobre cerámica /1, 2	3 nm; 2 kD
Atech innovations GmbH	UF / TiO ₂ sobre α -Al ₂ O ₃ / 1, 2	5, 10 y 20 kD
Rhodia / Orelis	UF / ZrO ₂ o TiO ₂ sobre cerámica / 1,2	15 kD
Pall-Schumacher	UF / TiO ₂ o ZrO ₂ sobre cerámica / 1,2	5 y 10 nm
Creavis	UF / ZrO ₂ sobre α -Al ₂ O ₃ y Metall / 3	25 nm
1: Membrana tubular; 2: Elemento de varios canales; 3: Membrana plana para módulos de devanado, de bolsillo, de platos apilados o especiales con membrana móvil o aparatos de agitación entre las membranas		

La separación con membrana de la etapa b) puede realizarse en una realización de la reacción por lo demás en continuo también de modo discontinuo, por ejemplo mediante un paso múltiple a través de los módulos de la membrana. Preferentemente la separación con membrana de la etapa b) se realiza en continuo, por ejemplo mediante un único paso mediante una o varias etapas de separación con membrana conectadas en serie.

Para evitar sobre la superficie de la membrana la construcción considerable de una capa de cubierta constituida por la porción de alto peso molecular retenida de los subproductos poliméricos, que pueda producir una reducción del flujo de permeado, se ha demostrado que son útiles un trasvase con bomba, el movimiento mecánico de la membrana o el uso de aparatos de agitación entre las membranas. Estas medidas sirven para producir una velocidad relativa entre la membrana y la descarga de reacción que se va a separar en el intervalo de 0,1 a 10 m/s.

A partir del retentado pueden separarse las impurezas de alto punto de ebullición mediante un procedimiento conocido de por sí. Preferentemente, el retentado de una destilación se somete con obtención de una corriente de descarga enriquecida en compuesto de alto punto de ebullición y una corriente enriquecida en compuesto (I). La destilación puede realizarse con aparatos conocidos por sí mismos, por ejemplo usando al menos un evaporador de recorrido corto.

La invención se explicará a continuación con respecto a las figuras, que representan realizaciones preferentes del procedimiento según la invención, sin que la invención se vea limitada.

La Fig. 1 muestra una representación esquemática de una instalación adecuada para la realización del procedimiento según la invención.

La Fig. 2 muestra una representación esquemática de una cascada de membranas de dos etapas que opera en continuo.

La Fig. 3 muestra una representación esquemática del aparato usado en los ejemplos.

La Fig. 1 representa un esquema de una instalación adecuada para la realización del procedimiento según la invención, evitándose por motivos de claridad la descripción de los detalles que no son relevantes para la explicación de la invención. La instalación comprende una zona de reacción (1) que comprende al menos un reactor. A través de la tubería (2) se introduce un oxirano (tal como óxido de etileno) en la zona de reacción (1) y a través de la tubería (3) se introduce CO₂ en la zona de reacción (1). A través de la tubería que sale de la zona de reacción (1) se recoge una descarga (4) procedente del reactor (1) y se alimenta a la etapa de procesamiento (5). En una forma de realización especial, la descarga (4) se alimenta en primer lugar a una recipiente de despresurización (no mostrado), realizándose una separación de fases en una fase gaseosa que contiene dióxido de carbono y una fase líquida, que a continuación se alimenta a otro procesamiento en la etapa de procesamiento (5). La fase gaseosa obtenida en la despresurización puede contener adicionalmente porciones de oxirano sin reaccionar. En la etapa de procesamiento (5) se realiza una separación por destilación con obtención de una fase gaseosa (6), que está constituida por los componentes de bajo punto de ebullición de la descarga de reacción (es decir, esencialmente por dióxido de carbono y/u oxirano), una corriente (7) constituida esencialmente por la 1,3-dioxolan-2-ona (tal como carbonato de etileno) y un producto del fondo (8), que está constituido esencialmente por 1,3-dioxolan-2-ona, del catalizador y los subproductos poliméricos de la reacción. La corriente (8) que contiene el catalizador y los subproductos poliméricos se divide en una primera corriente parcial (8a), que se recicla a la zona de reacción (1), y una segunda corriente parcial (8b), que se alimenta a la separación con membrana (9). La separación con membrana (9) puede realizarse, a este respecto, en una o en varias etapas. En la separación con membrana (9) se obtiene una corriente de retentado (10) que contiene las porciones de alto punto de ebullición de la descarga del reactor retenidas por la membrana semipermeable, así como oxirano y dado el caso porciones reducidas de catalizador no separado. Esta corriente de retentado (10) se alimenta a una etapa de procesamiento (11), que está diseñada en una forma de realización especial como evaporación de recorrido corto. La corriente de sustancias de alto punto de ebullición (12) obtenida en la etapa de procesamiento (11) se descarga del procedimiento. La corriente enriquecida en 1,3-dioxolan-2-ona (13) también obtenida se alimenta de nuevo a la separación con membrana (9). El permeado (14) obtenido en la separación con membrana (9), que está constituido esencialmente por la 1,3-dioxolan-2-ona, el catalizador y las porciones de sustancias de alto punto de ebullición que no se han retenido en la separación con membrana (9), se recicla en una primera forma de realización a la etapa de procesamiento (5). En una segunda forma de realización (no mostrada) la corriente de permeado (14) se recicla a la zona de reacción (1). A través de la corriente de alimentación (15) puede introducirse en caso necesario catalizador nuevo a la zona de reacción (1).

La Fig. 2 muestra esquemáticamente una realización preferente de la separación de una corriente que contiene catalizador y sustancias de alto punto de ebullición por medio de una cascada de membranas de dos etapas que opera en continuo, pudiendo estar diseñadas las dos etapas como etapa de concentración (corriente de disolvente = 0) o etapa de diafiltración (corriente de disolvente = corriente de permeado) o como una forma mixta de etapa de concentración y de diafiltración (0 < corriente de disolvente < corriente de permeado).

Para etapas de membrana que operan en continuo con respecto a una etapa son, a este respecto:

D		= disolvente
Perm		= permeado
Diafiltración:		corriente de D = corriente de Perm
Concentración:		corriente de D = 0
Forma mixta de diafiltración y concentración:		0 < corriente de D < corriente de Perm

Las definiciones para la concentración y la diafiltración se diferencian, a este respecto, para el modo de realización en continuo representado y el modo de realización en lotes también adecuado:

modo de realización en continuo:

Diafiltración:		corriente de D = corriente de Perm
Forma mixta:		0 < corriente de D < corriente de Perm
Concentración:		corriente de D = 0

modo de realización en lotes:

Diafiltración:		corriente de D = corriente de Perm
Concentración:		corriente de D = 0

La figura 3 muestra esquemáticamente los aparatos usados en los ejemplos y que operan en un modo de procedimiento en lotes.

B1 = recipiente de circulación

5 B2 = depósito para el medio de diafiltración

B3 = recipiente de recogida de permeado (para la medición del flujo de permeado en una balanza)

P1 = bomba de circulación

P2 = bomba de dosificación

W1 = intercambiador de calor

10 P = medición de la presión

T = medición de la temperatura

F = medición del caudal

La invención se explicará con más detalle por medio de los ejemplos no limitantes siguientes:

15 Los ensayos para la separación de porciones de alto peso molecular de los subproductos poliméricos del catalizador, así como de la porción de bajo peso molecular de los subproductos poliméricos se realizó con una membrana cerámica de varias capas de la empresa Inopor GmbH, cuya capa límite de dióxido de circonio presentaba un diámetro de poro de 3 nm y un límite de separación molecular de 2 kD. Se usó un elemento de varios canales 19/3,5 (en un elemento se encuentran 19 perforaciones con un diámetro interior de 3,5 mm, sobre cuya cara interior se aplica la membrana) con una longitud de 50 cm y una superficie de 0,098 m². Se usaron descargas del reactor que contienen catalizador procedentes de la síntesis de carbonato de etileno (catalizador: mezcla de sales bromuro), que se ha liberado por destilación de sustancias de bajo punto de ebullición y se ha separado del mismo por destilación parcialmente carbonato de etileno.

25 Esta carga que contiene carbonato de etileno, catalizador y polímeros se procesa por lotes en todos los ensayos. Para ello se lleva el material usado procedente de un recipiente de circulación con una bomba a una presión de 1500 kPa y se conduce con una temperatura de 70 °C y una velocidad de 2 m/s a través de los tubos de membrana, despresurándose luego de nuevo a presión normal y conduciéndose de nuevo al recipiente de circulación. El permeado separado a presión normal se recoge para la determinación del flujo de permeado en un recipiente dispuesto sobre una balanza y se reemplaza en continuo por una cantidad igual de medio de diafiltración (en todos los ensayos carbonato de etileno). La diafiltración se realizó, en general, con un coeficiente de intercambio de disolvente MA de aproximadamente 3. Es decir, para un uso de x kg se retiraron 3x kg de permeado y se dosificaron 3x kg de carbonato de etileno al retentado, de modo que la cantidad de retentado se mantuviera constante. Al finalizar el ensayo se analizaron las entradas (alimentación) y las descargas (retentado). Para la analítica del catalizador se usó el anión asociado a la mezcla de sales (bromuros) del catalizador.

Ensayo	Flujo de permeado promedio (kg/m ² /h)	MA	Alimentación			Retentado		Rendimiento o retentado	
			Pm del HS (kg/mol)	Concentración		Concentración		Br (%)	HS (%)
				Br (%)	HS (%)	Br (%)	HS (%)		
1	8,6	3,01	10	1,215	23,2	0,079	14,3	6,5	62
2	13,4	2,93	7	1,438	14,1	0,184	7,0	12,8	50

Pm: peso molecular promedio en peso (GPC)
 HS : Sustancia de alto punto de ebullición
 Br : Bromuro (valoración potenciométrica)

Los ensayos muestran que la alimentación que contiene catalizador y polímero puede empobrecerse en catalizador y porción de bajo peso molecular de los subproductos poliméricos y que la porción de alto peso molecular de los subproductos poliméricos se retiene por medio de la membrana. Con ello es posible proporcionar una corriente que contiene polímero y carbonato de etileno pobre en catalizador para la descarga de la porción de alto peso molecular de los subproductos poliméricos.

5

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la descarga de la zona de reacción se somete en primer lugar a una etapa de despresurización, realizándose un fraccionamiento en una fase líquida, que está constituida esencialmente por el compuesto (I), subproductos poliméricos, el catalizador disuelto homogéneamente y dado el caso cantidades reducidas de dióxido de carbono disuelto y/u oxirano (II) y una fase gaseosa, que está constituida esencialmente por dióxido de carbono y/u oxirano (II), y la fase líquida se somete a una destilación, obteniéndose una corriente constituida esencialmente por el compuesto (I) y una corriente constituida esencialmente por el compuesto (I), el catalizador y los subproductos poliméricos.
- 5
7. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la descarga de la zona de reacción se somete a un fraccionamiento por destilación en
- 10
- una corriente constituida esencialmente por dióxido de carbono sin reaccionar y/u oxirano (II),
 - una corriente constituida esencialmente por el compuesto (I) y
 - una corriente constituida esencialmente por el compuesto (I), el catalizador y los subproductos poliméricos.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, realizándose el fraccionamiento por medio de membrana en la etapa b) en dos o más etapas.
- 15
9. Procedimiento según la reivindicación 8, comprendiendo el fraccionamiento de la etapa b) al menos una etapa de diafiltración, en la que la cantidad de líquido separada con el permeado se reemplaza al menos parcialmente en la parte del retentado por líquido introducido adicionalmente.
10. Procedimiento según la reivindicación 8, comprendiendo el fraccionamiento de la etapa b) al menos una etapa de concentración, en la que la cantidad de líquido separada con el permeado no se reemplaza por líquido introducido adicionalmente.
- 20
11. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el fraccionamiento de la etapa b) comprende una forma mixta que comprende una etapa de diafiltración y una etapa de concentración, en el que la cantidad de líquido separada con el permeado se reemplaza al menos parcialmente por líquido introducido adicionalmente.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el fraccionamiento por medio de membrana en la etapa b) se lleva a cabo en continuo.
- 25
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que para el fraccionamiento con membrana se usa al menos una membrana con un límite de separación en el intervalo de 500 a 20000 dalton, preferentemente de 750 a 10000 dalton, de modo particularmente preferente de 1000 a 5000 dalton.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que para el fraccionamiento con membrana se usa al menos una membrana con un diámetro de poro en el intervalo de 0,8 a 20 nm, preferentemente de 0,9 a 10 nm, de modo particularmente preferente de 1 a 5 nm.
- 30
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores para la preparación de carbonato de etileno o carbonato de propileno.

Fig. 1

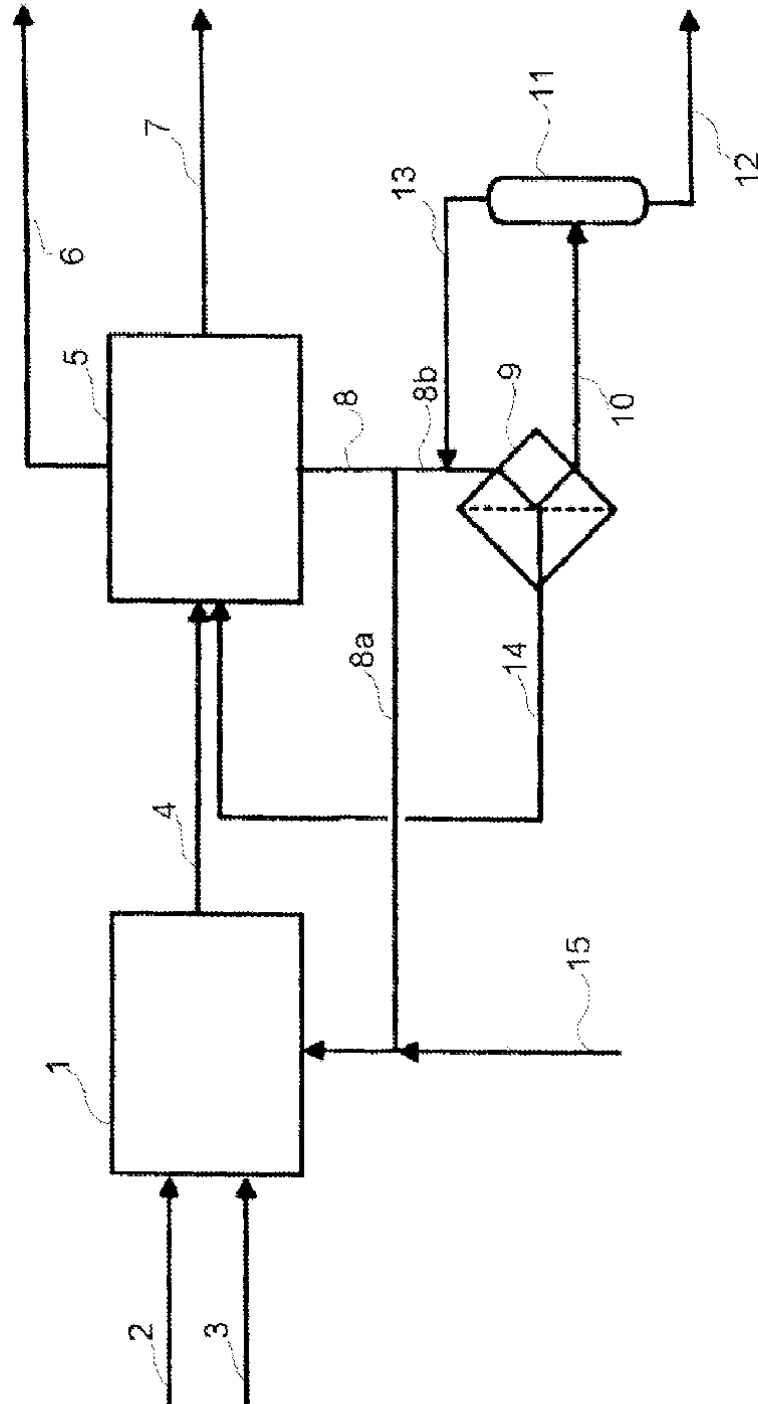


Fig. 2

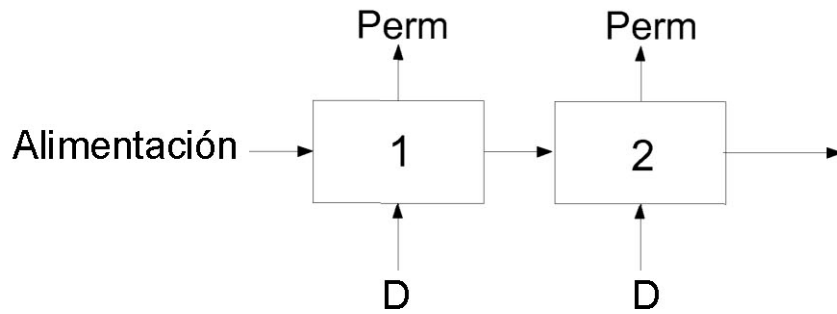


Fig. 3

