

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 384**

51 Int. Cl.:

C07D 317/38 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

B01J 27/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2014 PCT/JP2014/069151**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2015 WO15008853**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2014 E 14825786 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 3023419**

54 Título: **Método de producción continua de carbonato cíclico**

30 Prioridad:

19.07.2013 JP 2013150334

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

15.03.2018

73 Titular/es:

**MARUZEN PETROCHEMICAL CO., LTD. (50.0%)
1-1, Irifune 2-chome Chuo-ku
Tokyo 104-8502, JP y
NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED
INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**NANIKI, TAKASHI;
HAYASHI, YASUNORI;
SAWADA, GORO;
FURUKAWA, TAKURO;
HARUNA, TAKESHI;
TAKAHASHI, TOSHIKAZU;
YASUDA, HIROYUKI y
YAMAMOTO, SHOUJI**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 659 384 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

Método de producción continua de carbonato cíclico

5 Campo técnico

La presente invención se relaciona con un método de producción continua de un carbonato cíclico.

Técnica anterior

10 Los carbonatos cíclicos son usados como solventes orgánicos, como agentes para procesar fibras sintéticas, como materias primas para medicamentos, como aditivos cosméticos y como solventes de electrolitos para baterías de litio, y también se utilizan para la síntesis de alquilenglicoles y carbonatos de dialquilo y similares (Literatura de Patentes 1), y por lo tanto son importantes compuestos utilizados en una amplia variedad de aplicaciones.

15 Convencionalmente, los carbonatos cíclicos han sido sintetizados por reacción de un epóxido y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de sistema homogéneo en condiciones presurizadas adecuadas. Como tal catalizador de sistema homogéneo, se conocen convencionalmente los haluros de metales alcalinos y las sales de onio, tales como las sales de amonio cuaternario (Literatura de Patentes 2), y se usan industrialmente.

20 Sin embargo, cuando se usa dicho catalizador de sistema homogéneo, generalmente se requiere una operación de separación para separar la mezcla de reacción y el catalizador por destilación o similar, por lo que las etapas de producción se vuelven complejas y existen problemas de descomposición del catalizador durante la etapa de separación y de generación de subproductos.

25 Por lo tanto, con el fin de simplificar el proceso de separación del catalizador, se han sugerido un catalizador heterogéneo en el que se inmovilizan fosfonios cuaternarios que tienen cada uno un ion haluro como contraión sobre un soporte, tal como gel de sílice, y un catalizador heterogéneo en el que se ha formado un elemento de metal alcalino o un elemento de metal alcalinotérreo en un óxido compuesto con fósforo, sílice o similar (Literaturas de Patentes 3 a 5).

Lista de citas

Literatura de Patentes

35 Literatura de Patentes 1: JP S55-145623 A
 Literatura de Patentes 2: JP S63-17072 B
 Literatura de Patentes 3: WO 2005/084801 A
 Literatura de Patentes 4: JP 2008-296066 A
 40 Literatura de Patentes 5: WO 2005/085224 A
 Literatura de Patentes 6: JP H9-227550 A
 Literatura de Patentes 7: JP 2007-284427 A

Resumen de la invención**45 Solución al problema**

50 Sin embargo, el agua del aire es adsorbida por estos catalizadores heterogéneos durante la producción y el almacenamiento. En caso de llevar a cabo una reacción entre un epóxido y dióxido de carbono mientras el agua es adsorbida por un catalizador, se genera un glicol gracias a la reacción colateral del epóxido y del agua, por lo que existe el problema de que es difícil obtener un carbonato cíclico que tenga una gran pureza, o de que es necesario separar el glicol tras completarse la reacción dependiendo del uso del carbonato cíclico, ya que el glicol generado tiene una pequeña diferencia en el punto de ebullición con respecto al carbonato cíclico, y forman una mezcla azeotrópica, por lo que la separación por destilación es típicamente difícil. Para aumentar la pureza del carbonato cíclico, se han realizado una rectificación usando una columna de rectificación con muchas fases y una eliminación del glicol por medios distintos de la destilación, tales como cristalización y adsorción (Literaturas de Patentes 6 y 7). Sin embargo, a medida que aumentan las fases de la etapa de purificación, se requieren más días para las etapas, y el rendimiento del carbonato cíclico obtenido también disminuye. Como el calor de reacción de la reacción entre el epóxido y el dióxido de carbono es elevado, generalmente se hace circular un líquido de reacción (Literatura de Patentes 2). Sin embargo, si se hace circular un líquido de reacción en el que existe un glicol, se produce el problema de que la actividad del catalizador disminuye.

60 Como es difícil separar el glicol así generado del carbonato cíclico de una manera simple, se elimina previamente el

agua adsorbida por el catalizador heterogéneo antes de la reacción calentando el catalizador en un flujo gaseoso de un gas inerte, tal como nitrógeno, a elevada temperatura o similar.

5 Sin embargo, cuando se usa un catalizador en el que un compuesto orgánico está inmovilizado sobre un soporte o similar, la cadena orgánica se descompone térmicamente incluso calentando a aproximadamente 200°C (aproximadamente 150°C en algunos casos), por lo que existe el problema de que la actividad del catalizador disminuye bastante por el calentamiento. Además, a una temperatura tan baja que el catalizador no se deteriora, incluso si se lleva a cabo un calentamiento, el agua adsorbida por el catalizador no se elimina suficientemente, por lo que se genera una gran cantidad de glicol en una etapa anterior de la reacción.

10 Es un objeto de la presente invención proporcionar un método para la producción continua de un carbonato cíclico, mediante el cual se suprime la generación de un glicol en una reacción para la síntesis de un carbonato cíclico, y se puede obtener de manera eficaz un carbonato cíclico que tiene una gran pureza incluso por simple purificación.

15 Solución al problema

Los presentes inventores realizaron estudios intensivos y vieron que, en un método para la producción continua de un carbonato cíclico mediante un procedimiento de flujo continuo en lecho fijo, poniendo en contacto un líquido de pretratamiento que contenía un carbonato cíclico con un catalizador antes de cargar dióxido de carbono y un epóxido en un reactor de tubo de lecho fijo, y extrayendo el glicol generado fuera del sistema con antelación, se suprime significativamente la generación del glicol en la reacción continua posterior, y se puede obtener de manera eficaz un carbonato cíclico que tiene una gran pureza incluso por simple purificación, y de este modo completaron la presente invención.

25 Es decir, la presente invención proporciona un método para la producción continua de un carbonato cíclico, incluyendo el método la carga de un catalizador en un reactor de tubo de lecho fijo y la alimentación continua de dióxido de carbono y un epóxido en el reactor de tubo de lecho fijo para así poner en contacto el dióxido de carbono y el epóxido con el catalizador, al tiempo que se retira de manera continua el líquido de reacción del reactor de tubo de lecho fijo, donde el método incluye una etapa de pretratamiento en la que se pone en contacto un líquido de pretratamiento que contiene un carbonato cíclico con el catalizador antes de alimentar el reactor de tubo de lecho fijo con el dióxido de carbono y el epóxido, y se extrae el glicol generado del sistema.

Efectos ventajosos de la invención

35 Según el método de producción de la presente invención, se suprime la generación de un glicol en una reacción para la síntesis de un carbonato cíclico, por lo que se puede obtener de manera eficaz un carbonato cíclico con una gran pureza, incluso mediante una simple purificación.

Breve descripción de los dibujos

40 La Fig. 1 es un dibujo esquemático que muestra un ejemplo del aparato de reacción continua usado en el método de producción de la presente invención.

La Fig. 2 es un dibujo que muestra el cambio a lo largo del tiempo de la concentración del monoetilenglicol en el efluente del Ejemplo.

45 La Fig. 3 es un dibujo que muestra el cambio a lo largo del tiempo de la concentración del dietilenglicol en el efluente del Ejemplo.

Descripción de las realizaciones

50 [Etapa de pretratamiento]

El método para la producción continua de un carbonato cíclico de la presente invención se caracteriza por incluir una etapa de pretratamiento en la que se pone en contacto un líquido de pretratamiento que contiene un carbonato cíclico con el catalizador cargado en un reactor de tubo de lecho fijo antes de cargar el dióxido de carbono y el epóxido en el reactor de tubo de lecho fijo, y se extrae el glicol generado del sistema. Al poner en contacto el líquido de pretratamiento que contiene un carbonato cíclico con el catalizador, el agua adsorbida por el catalizador y el carbonato cíclico provocan una reacción y se convierten en un glicol. Además, al retirar el glicol generado del sistema antes de cargar las materias primas, se puede evitar la incorporación del glicol al sistema de reacción para la síntesis del carbonato cíclico. Más aún, la permeación de líquido del líquido de pretratamiento y la eliminación del glicol pueden ser realizadas de manera continua o intermitente, y es preferible realizarlas de manera continua.

Además, antes de la etapa de pretratamiento, se puede someter un reactor en el que se carga el catalizador a un secado preliminar con extracción a vacío y/o un gas inerte. Gracias a dicho secado preliminar, se puede acortar el

tiempo de tratamiento mediante el líquido de pretratamiento. Es preferible realizar el secado preliminar a una temperatura próxima a la temperatura a la que el líquido de pretratamiento mencionado más adelante se pone en contacto con el catalizador antes mencionado. Como el gas inerte antes mencionado, se pueden usar helio, argón, nitrógeno, dióxido de carbono o similares.

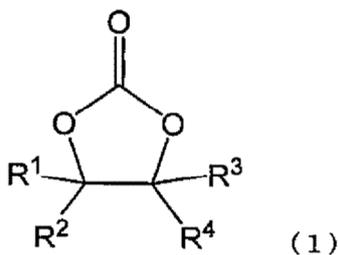
5 Además, la temperatura a la que se pone en contacto el líquido de pretratamiento con el catalizador antes mencionado es preferiblemente de 20 a 140°C, más preferiblemente de 50 a 130°C, y aún más preferiblemente de 80 a 120°C. Ajustando la temperatura a 20°C o superior, se promueve la reacción entre el carbonato cíclico y el agua contenida en el catalizador. Más aún, según el método de producción de la presente invención, es posible eliminar suficientemente el contenido acuoso en el catalizador por una reacción de generación de glicol incluso cuando la temperatura del pretratamiento es una temperatura baja de 140°C o inferior, y la descomposición del carbonato cíclico se suprime en gran medida fijando la temperatura a 140°C o inferior, y el agua del catalizador puede ser eliminada más eficazmente.

15 Además, el tiempo de contacto es generalmente de 1 a 40 horas. Desde el punto de vista de la eliminación suficiente del agua adsorbida por el catalizador, es preferible hacerlo hasta que el contenido total del glicol en el efluente del reactor sea de 150 ppm o menos, y más preferiblemente hacerlo hasta que el contenido total sea de 100 ppm o menos.

20 <Líquido de pretratamiento>

El carbonato cíclico contenido en el líquido de pretratamiento no está especialmente limitado. Como ejemplos, se incluyen carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, carbonato de isobutileno, carbonato de trifluorometiletileno, carbonato de viniletileno, carbonato de ciclohexeno, carbonato de estireno, monocarbonato de butadieno, dicarbonato de butadieno, carbonato de clorometilo, carbonato de pineno, carbonato de tetracianoetileno y similares, y éstos pueden ser usados solos o en combinación de dos o más tipos.

Entre dichos carbonatos cíclicos, son preferibles los representados por la siguiente fórmula (1). Además, en vista de la pureza del carbonato cíclico que se ha de sintetizar, es preferible usar el mismo carbonato cíclico que los que se han de sintetizar.



35 En la fórmula (1), R¹ y R² representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo con un número de carbonos de 1 a 6, haloalquilo con un número de carbonos de 1 a 6, alqueno con un número de carbonos de 2 a 6, haloalqueno con un número de carbonos de 2 a 6, arilo con un número de carbonos de 6 a 12 o ciano, y R³ y R⁴ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, ciano o arilo con un número de carbonos de 6 a 12, siempre que o bien R³ o bien R⁴ puedan formar cicloalquilo junto con R¹ o R².

40 El número de carbonos del alquilo y del haloalquilo representados por R¹ y R² antes mencionados es en cada caso preferiblemente de 1 a 4. Como ejemplos del alquilo, se incluyen metilo, etilo, propilo y butilo, preferiblemente metilo y etilo y más preferiblemente metilo.

45 El número de carbonos del alqueno y del haloalqueno representados por R¹ y R² antes mencionados es en cada caso preferiblemente de 2 a 4, y son ejemplos específicos el vinilo y similares.

Como ejemplos del átomo de halógeno en el haloalquilo y haloalqueno, se incluyen flúor, cloro, bromo, yodo y similares.

50 Como arilo representado por R¹, R², R³ y R⁴ antes mencionados, es preferible fenilo.

Entre los R¹ y R² antes mencionados, son preferibles hidrógeno, alquilo con un número de carbonos de 1 a 6 y haloalquilo con un número de carbonos de 1 a 6.

Además, es preferible hidrógeno como R³ y R⁴.

Como el carbonato cíclico antes mencionado, se puede comprar y usar un carbonato cíclico comercial, y se puede reducir el coste utilizando el líquido de reacción antes de la renovación del catalizador obtenido en la síntesis del carbonato cíclico, el líquido de circulación o los líquidos obtenidos purificando éstos, o similares.

<Catalizador>

El catalizador usado en el método de producción de la presente invención no está específicamente limitado, siempre que tenga actividad sobre la síntesis del carbonato cíclico a partir del epóxido y del dióxido de carbono, y se puede cargar en un reactor de tubo de lecho fijo, y es preferible un catalizador sólido en el que un compuesto orgánico (preferiblemente un compuesto orgánico iónico) está inmovilizado sobre un soporte en vista de la eficacia de la reacción. En caso de usar el catalizador sólido antes mencionado como catalizador, y de que la temperatura del pretratamiento antes mencionado sea de 140°C o inferior, se puede suprimir la disminución de la actividad del catalizador por la descomposición térmica de la cadena orgánica, y de este modo la eficacia de la reacción mejora de manera dramática.

Como ejemplos del compuesto orgánico iónico antes mencionado, se incluyen sales de onio orgánico cuaternario seleccionadas entre sales de amonio orgánico cuaternario que tienen cada una un anión haluro como contraión y sales de fosfonio orgánico cuaternario que tienen cada una un anión haluro como contraión, y éstas pueden ser usadas solas o en combinación de dos o más tipos. Como ejemplos del halógeno en el anión haluro antes mencionado, se incluyen flúor, cloro, bromo y yodo. Además, como ejemplos de los grupos orgánicos que se unen al átomo de nitrógeno o al átomo de fósforo en la sal de onio orgánico cuaternario antes mencionada, se incluyen grupos que incluyen el R⁵ mencionado más adelante, R⁶ a R⁸.

Entre las sales de onio orgánico cuaternario antes mencionadas, son preferibles sales de tetraalquilamonio tales como cloruros de tetraalquilamonio y bromuros de tetraalquilamonio, y sales de tetraalquilfosfonio tales como cloruros de tetraalquilfosfonio y bromuros de tetraalquilfosfonio, y son más preferibles las sales de tetraalquilfosfonio.

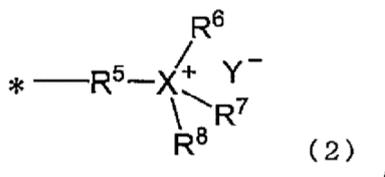
Como ejemplos del soporte antes mencionado, se incluyen soportes de óxidos inorgánicos y soportes de polímeros orgánicos. Su forma es preferiblemente una forma particulada, y se prefiere una forma porosa.

Como el soporte de óxido inorgánico antes mencionado, son preferibles los que contienen óxidos de silicio, aluminio, titanio, magnesio, zirconio, boro, calcio, zinc, bario, hierro y similares, y pueden estar contenidos un tipo o dos o más tipos de dichos óxidos. Como ejemplos de dichos óxidos, se incluyen SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO, ZrO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, BaO y Fe₂O₃.

Como ejemplos específicos preferibles del soporte de óxido inorgánico, se incluyen un gel de sílice (sílice gelificada), sílice mesoporosa, cerámica, zeolita y vidrio poroso, y son preferibles el gel de sílice y la sílice mesoporosa.

Además, como ejemplos del soporte de polímero orgánico antes mencionado, se incluyen poliestirenos, copolímeros de poliestireno, poli(met)acrilato, poli(met)acrilamida, poliimidaz, polibencimidazol, polibenzoxazol, polibenzotiazol, polietilenglicol y polipropilenglicol, o copolímeros y mezclas poliméricas que contienen estos polímeros como componentes principales, y similares.

Es un ejemplo específico preferible del catalizador usado en el método de producción de la presente invención un catalizador en el que el grupo de la siguiente fórmula (2) se une al soporte antes mencionado.



En la fórmula (2), R⁵ representa alquileno, arileno, alcarileno, arilenalquileno o alquilenarileno; R⁶ a R⁸ representan cada uno independientemente alquilo, arilo, aralquilo, alcoialquilo, arilo que tiene alcoxi como sustituyente, o un grupo en el que uno o más de los átomos de hidrógeno contenidos en cualquiera de estos grupos han sido substituidos con grupo(s) que contiene(n) heteroátomo(s); X representa un átomo de fósforo o un átomo de nitrógeno; Y representa un átomo de halógeno, y * representa un enlace.

En la fórmula (2) antes mencionada, el alquileno representado por R⁵ puede tener una forma lineal o una forma de cadena ramificada, y su número de carbonos es preferiblemente de 1 a 8, más preferiblemente de 1 a 6, y aún más

preferiblemente de 2 a 4.

Como ejemplos del alquileo antes mencionado, se incluyen metileno, etileno, trimetileno, propileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, heptametileno, octametileno y similares.

5 Además, el número de carbonos del arileno de R^5 es preferiblemente de 6 a 14, más preferiblemente de 6 a 12, y aún más preferiblemente de 6 a 10. Como ejemplos, se incluyen grupos bivalentes derivados de benceno, naftaleno, antraceno, fenantreno, bifenilo y similares.

10 Además, el alcarileno representado por R^5 es preferiblemente alcarileno con un número de carbonos de 8 a 10, y como ejemplos se incluyen xilileno y similares.

15 Además, los números de carbonos del arilenalquileo y del alquilenarileno representados por R^5 son cada uno preferiblemente de 7 a 12, y más preferiblemente de 7 a 10.

Como ejemplos del arilenalquileo antes mencionados, se incluyen fenilenmetileno, fenilenetileno, fenilentrimetileno, naftilenmetileno, naftilenetileno y similares.

20 Además, como ejemplos del alquilenarileno antes mencionados, se incluyen metilfenileno, etilfenileno, trimetilfenileno, metilennaftileno, etilennaftileno y similares.

Entre los R^5 antes mencionados, son preferibles alquileo, arileno y arilenalquileo, y es más preferible el alquileo.

25 El alquilo representado por R^6 a R^8 en la fórmula (2) puede tener una forma lineal, una forma de cadena ramificada o una forma cíclica, y su número de carbonos es en cada caso preferiblemente de 1 a 8, más preferiblemente de 1 a 6, y aún más preferiblemente de 2 a 4.

Como ejemplos del alquilo antes mencionado, se incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, ciclohexilo y similares.

30 Los números de carbonos del arilo representado por R^6 a R^8 son en cada caso preferiblemente de 6 a 14, más preferiblemente de 6 a 12, y aún más preferiblemente de 6 a 10. Como ejemplos, se incluyen fenilo, naftilo, antrilo, bifenilo, fenantrilo y similares.

35 El número de carbonos del aralquilo representado por R^6 a R^8 son en cada caso preferiblemente de 7 a 12, y más preferiblemente de 7 a 10. Como ejemplos, se incluyen bencilo, fenetilo, fenilpropilo, naftilmetilo, naftiletilo y similares.

40 Los alcoxialquilo representados por R^6 a R^8 son cada uno preferiblemente alcoxialquilo con un número de carbonos de 2 a 8, y como ejemplos se incluyen metoxietilo y similares. Los arilos que tienen alcoxi(s) como substituyente(s) de R^6 a R^8 son cada uno preferiblemente alcoxiarilo con un número de carbonos de 7 a 14, y como ejemplos se incluyen metoxifenilo, dimetoxifenilo y similares. Además, el número y la(s) posición(es) del alcoxi poseído por el arilo son eventuales, y el número del alcoxi es preferiblemente de 1 a 4, y más preferiblemente de 1 ó 2.

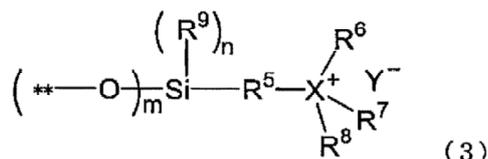
45 Además, en el alquilo, arilo, aralquilo, alcoxialquilo y arilo antes mencionados que tienen alcoxi como substituyente, uno o más de los átomos de hidrógeno incluidos en cualquiera de estos grupos pueden estar substituidos con grupo(s) que contiene(n) heteroátomo(s). Como ejemplos de los heteroátomos, se incluyen nitrógeno, oxígeno, fósforo, azufre, átomos de halógenos (un átomo de flúor y similares) y similares.

50 Como ejemplos de los grupos antes mencionados que contienen heteroátomo(s), se incluyen grupos que contienen nitrógeno, tales como amino, hidrazino, nitro, ciano, isociano y amidino; grupos que contienen oxígeno, tales como alcanoílo, carboxi, alcoxycarbonilo e hidroxilo; grupos que contienen fósforo, tales como fosfanilo, fosfono y fosfinilo; grupos que contienen azufre, tales como sulfo, sulfanilo, alquilsulfanilo, alquilsulfonilo, alquilsulfonilamino, alquilaminosulfonilo, alquilsulfinilo, alquilaminosulfinilo, alquilsulfinilamino y tiocarboxi, y similares.

55 Entre los R^6 a R^8 antes mencionados, son preferibles alquilo, arilo y aralquilo.

60 En la fórmula (2), es preferible un átomo de fósforo como X. Además, como ejemplos del átomo de halógeno de Y, se incluyen un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo, y son preferibles un átomo de cloro y un átomo de bromo.

Además, el grupo representado por la fórmula (2) antes mencionada puede unirse directamente al soporte por un enlace covalente o similar, o puede unirse a través de un brazo de unión como en la siguiente fórmula (3).



5 En la fórmula (3), R⁹ representa metilo o etilo, n representa un número entero de 0 a 2 y m representa un número entero de 1 a 3, y, cuando se satisface n + m = 3 y n es 2, los dos R⁹ pueden ser iguales o diferentes. ** representa una parte que se une al soporte, y los otros símbolos son como se ha definido anteriormente.

Entre éstos, son preferibles los que tienen estructuras en las que n = 0 y m = 3.

10 Además, como el catalizador antes mencionado, es preferible un catalizador que tenga una cantidad de modificación con halógenos de 0,25 a 0,8 mmol/g y una cantidad de modificación con fósforo o nitrógeno de 0,25 a 0,6 mmol/g.

Además, la cantidad del catalizador que se ha de cargar en el reactor es generalmente de 0,01 a 10 partes en masa, preferiblemente de 0,03 a 10 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la cantidad total del epóxido que se ha de introducir.

15 Como catalizador usado en el método de producción de la presente invención, se puede usar un catalizador comercial, o se puede preparar el catalizador mediante, por ejemplo, reacción de un compuesto de silano que contiene un halógeno con un gel de sílice y reacción de esto con una fosfina orgánica, tal como una trialkilfosfina, para formar una sal de fosfonio, según los métodos descritos en WO 2005/084801 A y JP 2008-296066 A.

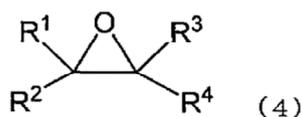
[Etapa de reacción continua]

25 El método para la producción continua de un carbonato cíclico de la presente invención emplea dióxido de carbono y un epóxido como materias primas, y es preferible cargar éstos en un reactor de tubo de lecho fijo de tal manera que se mezclen.

30 Además, es preferible alimentar de manera continua un líquido de un carbonato cíclico en el reactor, antes de una reacción continua, tras la etapa de pretratamiento antes mencionada, y este líquido del carbonato cíclico es retirado de manera continua del reactor y se circula con anterioridad, y se cargan el dióxido de carbono y el epóxido en el reactor en esas condiciones. De este modo, la materia prima antes mencionada y el agente para suprimir el deterioro del catalizador que se menciona más adelante quedan en un estado en el que se disuelven en el carbonato cíclico (el carbonato cíclico actúa como solvente), y se puede considerar el estado de la reacción como una pseudorreacción líquido-sólido con el catalizador. Por lo tanto, la elevación de temperatura debida al calor de la reacción queda mitigada, la humectabilidad del catalizador mejora y se suprime el amontonamiento del dióxido de carbono gaseoso. Como carbonato cíclico, se puede usar el carbonato cíclico contenido en el líquido de pretratamiento antes mencionado.

40 El epóxido antes mencionado no está especialmente limitado, siempre que contenga al menos un anillo epoxi (un anillo de tres miembros formado por dos átomos de carbono y un átomo de oxígeno) en la fórmula estructural. Como ejemplos, se incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de isobutileno, óxido de viniletileno, óxido de trifluorometiletileno, óxido de ciclohexeno, óxido de estireno, monóxido de butadieno, dióxido de butadieno, óxido de 2-metil-3-fenilbuteno, óxido de pineno, óxido de tetracianoetileno y similares.

45 Entre dichos epóxidos, son preferibles los representados por la siguiente fórmula (4), y son más preferibles el óxido de etileno y el óxido de propileno.



50 En la fórmula (4), R¹ a R⁴ son como se ha definido anteriormente.

La cantidad total de alimentación del dióxido de carbono es generalmente de 1,0 a 10 equivalentes molares, preferiblemente de 1,1 a 2,0 equivalentes molares, con respecto a la cantidad total del epóxido que se ha de cargar.

Además, se puede usar un solvente en la etapa de reacción continua. Como tal solvente, además de los carbonatos cíclicos antes mencionados, se pueden usar hidrocarburos alifáticos, tales como pentano, hexano y heptano; hidrocarburos aromáticos, tales como benceno y tolueno; alcoholes, tales como metanol y etanol; cetonas, tales como acetona y metiletilcetona; éteres, tales como éter dietílico, metil-terc-butil éter, tetrahidrofurano y dioxano; amidas, tales como dimetilformamida y dimetilacetamida; ésteres, tales como acetato de etilo; aminas terciarias, tales como trietilamina, piridina, metilpiridazina y N,N'-dimetilpiridazinona; sulfuros, tales como sulfuro de dibutilo; fosfinas, tales como tributilfosfina, y similares. Estos solventes pueden ser usados solos o en combinación de dos o más tipos.

Además, la cantidad de uso del solvente antes mencionado es una cantidad tal que la concentración del epóxido en el reactor es generalmente del 1,0 al 20% en masa.

Además, en el método de producción de la presente invención, se puede cargar un agente para suprimir el deterioro del catalizador en el reactor junto con las materias primas antes mencionadas. Cuando se usa el catalizador sólido antes mencionado en el que una sal de onio orgánico cuaternario está inmovilizada sobre un soporte, es preferible un haluro orgánico como agente para suprimir el deterioro del catalizador. Como ejemplos del haluro orgánico, se incluyen haluros de alcohol, tales como bromoetanol y cloroetanol; haluros de alquilo; haluros de éter; compuestos de haluro de carbonilo, y similares, y se puede usar un tipo solo o se pueden usar dos o más tipos en combinación.

Además, el agente antes mencionado para suprimir el deterioro del catalizador es generalmente añadido de tal forma que la concentración del agente para suprimir el deterioro del catalizador en el reactor es del 0,01 al 0,2% en masa.

La temperatura de reacción en la etapa de reacción continua es preferiblemente de 20 a 160°C, y más preferiblemente de 50 a 150°C, con vistas a la eficacia de la reacción. Cuando se usa un catalizador sólido en el que un compuesto orgánico está inmovilizado sobre un soporte, la temperatura de reacción está más preferiblemente en el rango de 80 a 140°C, más preferiblemente de 80 a 130°C, y especialmente preferiblemente de 80 a 120°C.

Además, la presión de reacción no está especialmente limitada, y es preferiblemente de 0,1 a 100 MPa, más preferiblemente de 0,5 a 50 MPa, y aún más preferiblemente de 1 a 25 MPa.

En el método de producción de la presente invención, es preferible cargar una parte del líquido de reacción que se ha retirado de manera continua del reactor de tubo de lecho fijo en el reactor de tubo de lecho fijo y hacer circular el líquido de reacción. En la presente invención, debido a la baja cantidad de glicol en el líquido de reacción obtenido, apenas se reduce la actividad del catalizador, incluso con la circulación antes mencionada, y se diluye el interior del reactor con carbonato cíclico realizando la circulación, y de este modo se controla fácilmente la temperatura en el reactor.

El método de producción de la presente invención puede ser llevado a cabo usando un aparato de producción continua que tiene un reactor de tubo de lecho fijo, y el aparato de producción continua mostrado en la Fig. 1 es un ejemplo de dicho aparato de producción continua. Este aparato incluye bombas (3a) y (3c) que respectivamente envían un epóxido y dióxido de carbono a un reactor (6), y una bomba de circulación (3d). El líquido de reacción que ha fluido fuera del reactor (6) es almacenado en un baño de separación gas-líquido (10), y se carga una cantidad predeterminada del mismo en el reactor (6) mediante la bomba (3d), gracias a lo cual circula el líquido de reacción. El líquido de reacción residual es enviado a un tanque de recepción (12).

Se puede obtener entonces un carbonato cíclico que tiene una gran pureza recogiendo el líquido de reacción de la reacción continua antes mencionada. Se puede separar y purificar dicho líquido de reacción según sea necesario combinando adecuadamente medios convencionales, tales como métodos generales, como destilación, adsorción y cristalización, y estos métodos pueden ser un sistema de lotes o un sistema continuo. Dado que el líquido de reacción contiene el carbonato cíclico en una gran pureza y contiene el glicol en una baja cantidad, cuando se realizan la separación y la purificación, se puede obtener un carbonato cíclico que tiene una gran pureza incluso por un medio simple. Además, la concentración de glicol en el líquido de reacción recogido es generalmente de 100 ppm o menos, preferiblemente de 50 ppm o menos, más preferiblemente de 20 ppm o menos, y especialmente preferiblemente de 10 ppm o menos.

El carbonato cíclico obtenido tiene una estructura en la cual el anillo de epoxi del epóxido se ha convertido en un anillo de carbonato (un anillo de 5 miembros que tiene un enlace O-CO-O), y como ejemplos específicos se incluyen los carbonatos cíclicos contenidos en el líquido de pretratamiento, como se ha descrito anteriormente.

Ejemplos

La presente invención será explicada a continuación con detalle mediante Ejemplos ejemplificantes. Sin embargo, la

presente invención no se limita a estos Ejemplos.

Los métodos de análisis usados en los Ejemplos y Ejemplos comparativos respectivos son los siguientes.

5 (1) Análisis de rayos X de fluorescencia

Para la medición de las cantidades de modificación con bromo, cloro y fósforo del catalizador, se utilizó un análisis de rayos X de fluorescencia (aparato: nombre del producto "System 3270" (fabricado por Rigaku Corporation), condiciones de medición: tubo de bombilla Rh, voltaje del tubo 50 kV, corriente del tubo 50 mA, atmósfera de vacío, detector: SC, F-PC).

(2) Cromatografía de gases

Se empleó cromatografía de gases para el análisis de las composiciones del líquido de reacción y similares. Las condiciones para el análisis son las siguientes.

Aparato: nombre del producto "GC-2010 Plus" (fabricado por Shimadzu Corporation)

Detector: FID

Temperatura de INY.: 150°C

20 Temperatura de DET.: 260°C

Cantidad de muestra: 0,3 µl

Razón de división: 5

Columna: DB-624 (60 m, 0,32 mm DI, 1,8 µm, fabricada por Agilent Technologies)

25 Temperatura de la columna: 70°C, 3 minutos - 5°C/min - 120°C - 10°C/min - 250°C, 5 minutos (31 minutos en total)

Ejemplo de síntesis de catalizador 1: síntesis de catalizador de gel de sílice modificado en superficie con bromuro de tributilfosfonio

30 Se cargaron 2.000 g de un gel de sílice de tipo perlas (CARIACT Q-10 fabricado por Fuji Silycia Chemical, Ltd. (diámetro medio de poro fino 10 nm, diámetro de partícula de 1,2 a 2,4 mm, área de superficie específica 300 m²/g) y 5.000 ml de xileno en un matraz de tres bocas de 10 l con paletas agitadoras equipado con una trampa de Dean-Stark, y se realizó una deshidratación azeotrópica de xileno-agua a reflujo a 140°C durante 2 horas para eliminar así el agua del gel de sílice. Se retiró entonces la trampa de Dean-Stark, se purgó el interior del matraz con nitrógeno y se le añadieron gota a gota 219 g (0,846 mol) de 3-bromopropiltrimetoxisilano. Se sometió esto directamente a reflujo bajo calentamiento a 135°C durante 7 horas para llevar a cabo una reacción de silanación. Se separó luego el producto de reacción obtenido por filtración y se lavó dos veces con xileno, para obtener 3.810 g de un precursor de catalizador que contenía xileno (un gel de sílice bromopropilado). Se cargaron entonces el precursor de catalizador obtenido y 5.000 ml de xileno en un matraz de tres bocas de 10 l con paletas agitadoras, se purgó el interior del matraz con nitrógeno y se le añadieron gota a gota 453 g de tri-n-butilfosfina. Se calentó esto directamente a 120°C durante 25 horas para llevar a cabo una reacción de fosfonioización cuaternaria. Después de la reacción, se separó el producto de reacción por filtración y se lavó con acetona seis veces. Se secó el producto de reacción obtenido bajo un flujo de aire de nitrógeno a 120°C durante 5 horas a presión reducida, para obtener 2.328 g del gel de sílice modificado en superficie con bromuro de tributilfosfonio deseado. La cantidad de modificación con bromo en el catalizador era de 0,35 mmol/g, y la cantidad de modificación con fósforo era de 0,32 mmol/g.

Ejemplo 1: Ejemplo de producción de carbonato de etileno (1)

Se produjo un carbonato de etileno usando el aparato de reacción de tipo circulación continua mostrado en la Fig. 1.

<Etapa de pretratamiento>

(1-1) Se llenó un reactor 6 que tenía un diámetro interno de 50 mm, una longitud de 100 cm y un volumen de 2.000 ml con 530 g (una cantidad que llena hasta la escala de 1.000 ml del reactor 6) del catalizador obtenido en el Ejemplo de síntesis de catalizador 1, y se llenaron el frente y la parte posterior del catalizador cada uno con perlas de vidrio que tenían un diámetro de partícula de 4 mm.

(1-2) Se abrió entonces una válvula 8a, se cargó nitrógeno en el reactor 6 a 1 l/min y se dejó fluir además agua hervida en una camisa de reactor 7, para elevar así la temperatura del reactor 6 hasta 100°C. Se sometió el catalizador a un secado preliminar mientras el nitrógeno fluía continuamente durante 8 horas y se detuvo el secado del catalizador por la circulación del nitrógeno cerrando la válvula 8a.

(1-3) A continuación, se pusieron 10 kg de un carbonato de etileno que había sido disuelto por calentamiento a 70°C con antelación como líquido de pretratamiento en un baño de separación gas-líquido 10, y se transfirió este líquido al precalentador 4 y el reactor 6 mediante la bomba 3d a 1.250 g/h durante 8 horas. En ese momento, se

calentó el líquido de pretratamiento que se cargó en el reactor 6 en el precalentador 4 a una temperatura a la cual la temperatura de la entrada del reactor era de 100°C, y se extrajo de manera continua el líquido de pretratamiento que se había eyectado del reactor 6 del sistema desde la burbuja 8b cerrando la válvula 8c.

5 La concentración del monoetilenglicol (de aquí en adelante MEG) en el líquido de pretratamiento que se había eyectado del reactor 6 tras 8 horas desde el inicio del envío de líquido del líquido de pretratamiento era de 43 ppm, y la concentración del dietilenglicol (de aquí en adelante DEG) era de 29 ppm. Tras confirmar la concentración de glicol, se completó el pretratamiento cerrando la válvula 8b por apertura de la válvula 8c.

10 <Reacción continua>

(2-1) Se pusieron 7 kg de un carbonato de etileno que había sido disuelto calentando a 70°C con antelación en el baño de separación gas-líquido 10, y se transfirió éste al precalentador 4 y el reactor 6 a 1.200 g/h mediante la bomba 3d. En ese momento, se calentó el carbonato de etileno que se había cargado en el reactor 6 en el precalentador 4 a una temperatura a la cual la temperatura de la entrada del reactor era de 100°C. Se hizo circular al efluente del reactor 6 en el sistema a través de la válvula 8c.

15 (2-2) A continuación, se cargó dióxido de carbono en el reactor 6 mediante la bomba 3c a 300 g/h, y se ajustaron las presiones del baño de separación gas-líquido 10, del precalentador 4 y del reactor 6 de tal forma que fueran de 7 MPa mediante una válvula de presión posterior 9b. En ese momento, se agitó el dióxido de carbono por medio de una mezcladora estática 5b, y se cargó en el precalentador 4 y el reactor 6 en el estado en que el dióxido de carbono estaba disuelto en el carbonato de etileno.

20 A continuación, se ajustó la cantidad de flujo del dióxido de carbono a 45 g/h y se ajustó la cantidad de flujo del carbonato de etileno en el que estaba disuelto el dióxido de carbono a 1.400 g/h, respectivamente, mediante las bombas 3c y 3d, y se ajustaron las presiones del precalentador 4 y el reactor 6 a 7,5 MPa mediante la válvula de presión posterior 9a.

25 (2-3) Aproximadamente 20 horas después de iniciarse la circulación del carbonato de etileno en la etapa (2-1) antes mencionada, se cargó 2-bromoetanol en el reactor 6 a 0,43 g/h mediante la bomba 3b, y se cargó el óxido de etileno en el reactor 6 a 30 g/h mediante la bomba 3a, gracias a lo cual se inició una reacción de tipo circulación continua.

30 Además, en la carga del 2-bromoetanol y el óxido de etileno, se mezclaron el 2-bromoetanol y el óxido de etileno con el carbonato de etileno mediante una mezcladora estática 5a, y se cargaron en el reactor 6. Es decir, que el óxido de etileno, el dióxido de carbono y el 2-bromoetanol son todos cargados en el reactor 6 en el estado en que están disueltos en el carbonato de etileno. Haciendo circular al carbonato de etileno de este modo, se puede considerar el estado de la reacción como una pseudorreacción líquido-sólido con el catalizador.

35 (2-4) 6 tras el inicio de la reacción, se ajustó la cantidad de flujo del 2-bromoetanol a 0,024 g/h mediante la bomba 3b de tal modo que la cantidad de carga del 2-bromoetanol en el reactor 6 fuera constante a 2-bromoetanol/óxido de etileno = 5 mmol/mol, y se continuó con la reacción. Se extrajo el carbonato de etileno generado por la reacción a un tanque de recepción 12 mediante una válvula de ajuste del nivel de líquido 11.

40 Se representaron las transiciones de las concentraciones de MEG y DEG en el efluente del reactor 6 desde el inicio de la etapa (1-3) antes mencionada hasta la compleción de la reacción. Los resultados son mostrados en las Fig. 2 y 3, respectivamente. Además, la concentración del carbonato de etileno en el líquido de reacción a las 195 horas del inicio de la reacción era del 99,6%, No se detectó MEG (límite inferior de detección: 4 ppm), y la concentración de DEG era de 7 ppm.

45 Se sometió el líquido de reacción en el tiempo de 195 horas tras el inicio de la reacción antes mencionada a una purificación por destilación usando una columna de rectificación Older shaw de tipo lote con diez etapas reales en condiciones de una presión superior de la columna de 10 torr, una temperatura de fondo de la columna de 120 a 122°C y un índice de reflujo de 60 (hasta un índice de destilación del 5% en masa con respecto a la cantidad de líquido cargada), y se realizó de nuevo una purificación por destilación cambiando el índice de reflujo a 4. El carbonato de etileno purificado obtenido tenía una pureza del 99,99%, y no se detectaron ni MEG ni DEG (ambos se hallaban en un límite inferior de detección de 4 ppm).

55 **Ejemplo comparativo 1: Ejemplo de preparación de carbonato de etileno (2)**

Se llevó a cabo una reacción continua mediante operaciones similares a las del Ejemplo 1, excepto por no realizar la etapa (1-3) antes mencionada. Se representaron las transiciones de las concentraciones de MEG y DEG en el efluente del reactor 6 desde el inicio hasta la compleción de la reacción. Los resultados son mostrados en las Fig. 2 y 3, respectivamente. Además, la concentración del carbonato de etileno en el líquido de reacción a las 192 horas del inicio de la reacción era del 99,0%, la concentración de MEG era de 80 ppm y la concentración de DEG era de 241 ppm.

Se sometió el líquido de reacción en el tiempo de 192 horas tras el inicio de la reacción antes mencionada a una

purificación por destilación usando una columna de rectificación Older shaw de tipo lote con diez etapas reales de un modo similar al Ejemplo 1. El carbonato de etileno purificado obtenido tenía una pureza del 99,95%, la concentración de MEG era de 32 ppm y la concentración de DEG era de 256 ppm.

5 **Ejemplo de referencia: Evaluación del efecto sobre el deterioro del catalizador por adición de glicoles**

La siguiente reacción de síntesis de carbonato de etileno de tipo lote muestra que los glicoles causan una disminución de la actividad de un catalizador.

10 Se cargaron 200 mg de un catalizador de gel se sílice modificado en superficie con bromuro de tributilfosfonio (diámetro medio de poro fino: 10 nm, diámetro de partícula: de 1,2 a 2,4 mm, cantidad de modificación con bromo 0,28 mmol/g, cantidad de modificación con fósforo: 0,30 mmol/g), que fue sintetizado de un modo similar al del Ejemplo de síntesis antes mencionado, en un autoclave de 50 ml que contenía un agitador, y se secó a 120°C durante 1 hora a presión reducida. Se devolvió el interior del autoclave a la presión atmosférica y a la temperatura ambiente con nitrógeno y se cargaron 3 g de óxido de etileno (aproximadamente 68 mmol) y el glicol mostrado en la Tabla 1.

20 Se cargó entonces temporalmente dióxido de carbono hasta 1,5 MPa y se calentó luego el interior del autoclave hasta 120°C mientras se agitaba mediante un rotor a 800 rpm, se ajustó la presión interna a 4,5 MPa cargando más dióxido de carbono y se llevó a cabo una reacción durante 1 hora. Después de enfriar, se liberó el dióxido de carbono residual y se despresurizó el interior del autoclave. Se analizó el líquido de reacción obtenido por cromatografía gaseosa y se obtuvieron el índice de conversión del óxido de etileno y el rendimiento del carbonato de etileno. En la Tabla 1 se muestra el resultado.

25 [Tabla 1]

Glicol	Cantidad de adición de glicol (mmol)	Índice de conversión de óxido de etileno (%)	Rendimiento de carbonato de etileno (%)	Cantidad de detección de 2-bromoetanol (mmol)
Ninguno	0	27	27	3
MEG	1,5	23	23	9
MEG	7	18	18	20
MEG	14	14	14	34
DEG	1	24	24	6
DEG	4	20	20	9
DEG	8	19	19	11

Lista de signos de referencia

- 30 1: tanque de almacenamiento de óxido de etileno
- 2: tanque de almacenamiento de dióxido de carbono
- 3a a 3d: bomba
- 35 4: precalentador
- 5a a 5b: mezcladora estática
- 40 6: reactor
- 7: camisa del reactor
- 8a a 8c: válvula
- 45 9a a 9b: válvula de presión posterior
- 10: baño de separación gas-líquido
- 50 11: válvula de ajuste del nivel de líquido
- 12: tanque de recepción

REIVINDICACIONES

1. Un método para la producción continua de un carbonato cíclico, consistiendo el método en:

5 cargar un catalizador en un reactor de tubo de lecho fijo, y
 alimentar de manera continua con dióxido de carbono y un epóxido el reactor de tubo de lecho fijo para así poner
 en contacto el dióxido de carbono y el epóxido con el catalizador, mientras se extrae de manera continua el
 líquido de reacción en el reactor de tubo de lecho fijo,
 10 donde el método incluye una etapa de pretratamiento en la que se pone en contacto un líquido de pretratamiento
 que contiene un carbonato cíclico con el catalizador antes de cargar el dióxido de carbono y el epóxido en el
 reactor de tubo de lecho fijo, y se elimina el glicol generado del sistema.

2. El método de producción según la reivindicación 1, donde el líquido de pretratamiento y el catalizador entran en
 contacto hasta que el contenido total del glicol en el efluente del reactor de tubo de lecho fijo es de 100 ppm o
 15 inferior.

3. El método de producción según la reivindicación 1 ó 2, donde el líquido de pretratamiento y el catalizador entran
 en contacto a una temperatura de 20°C a 140°C.

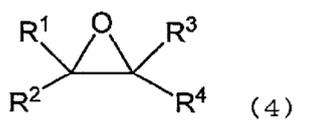
20 4. El método de producción según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde se hace circular una parte del
 líquido de reacción que ha sido extraído de manera continua del reactor de tubo de lecho fijo cargándolo en el
 reactor de tubo de lecho fijo.

25 5. El método de producción según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el catalizador es un catalizador
 sólido en el que se ha(n) inmovilizado sobre un soporte una sal(es) de onio orgánico cuaternario seleccionada(s)
 entre sales de amonio orgánico cuaternario que tienen cada una un anión haluro como contraión y sales de fosfonio
 orgánico cuaternario que tienen cada una un anión haluro como contraión.

30 6. El método de producción según la reivindicación 5, donde la sal de onio orgánico cuaternario es una sal de
 fosfonio orgánico cuaternario que tiene un ion bromo como contraión.

7. El método de producción según la reivindicación 5 ó 6, donde el soporte es un óxido inorgánico seleccionado
 entre gel de sílice, sílice mesoporosa, cerámica, zeolita y vidrio poroso.

35 8. El método de producción según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el epóxido está representado por
 la siguiente fórmula (4):



40 En la fórmula (4), R¹ y R² representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo con un número
 de carbonos de 1 a 6, haloalquilo con un número de carbonos de 1 a 6, alqueno con un número de carbonos de 2 a
 6, haloalqueno con un número de carbonos de 2 a 6, arilo con un número de carbonos de 6 a 12 o ciano, y R³ y R⁴
 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, ciano o arilo con un número de carbonos de 6 a
 45 12, siempre que R³ o R⁴ puedan formar cicloalquilo junto con R¹ o R².

FIG. 1

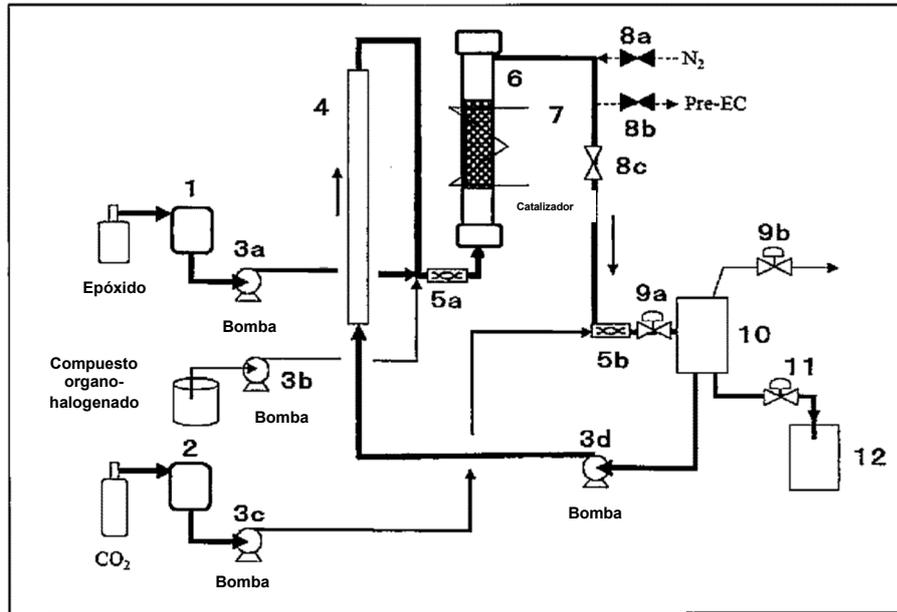
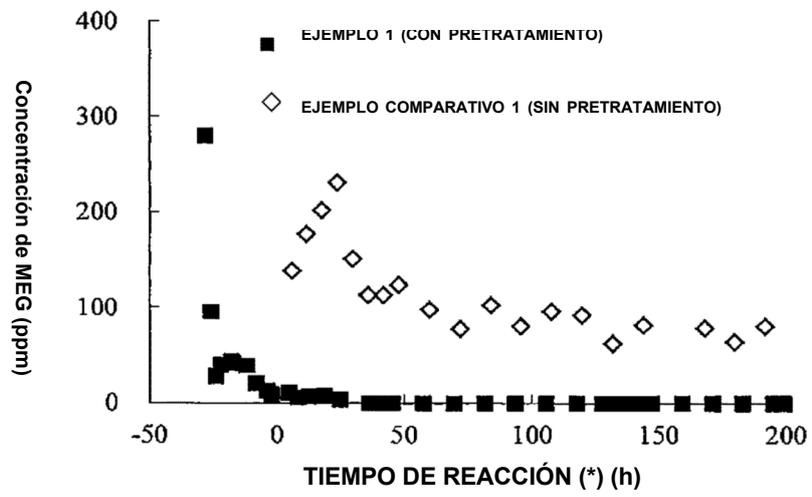
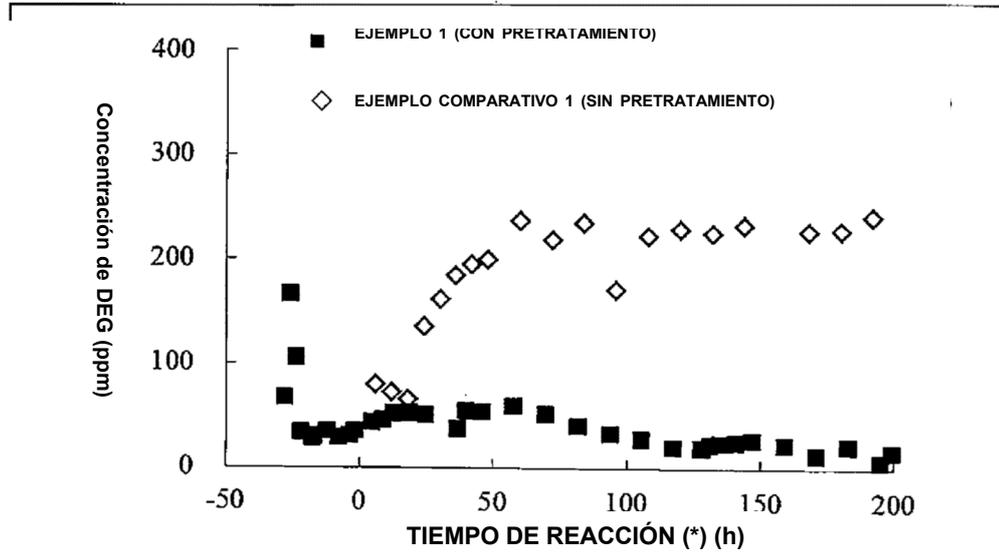


FIG. 2



* El tiempo de reacción indica el tiempo tras iniciarse el suministro de óxido de etileno.

FIG. 3



* El tiempo de reacción indica el tiempo tras iniciarse el suministro de óxido de etileno.