



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 326 255**

51 Int. Cl.:
C07C 68/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00914697 .8**

96 Fecha de presentación : **25.02.2000**

97 Número de publicación de la solicitud: **1171412**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.01.2002**

54 Título: **Proceso para preparar carbonatos orgánicos.**

30 Prioridad: **11.03.1999 US 266623**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.10.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.10.2009

73 Titular/es: **Badger Licensing, L.L.C.**
One Main Street
Cambridge, Massachusetts 02142, US

72 Inventor/es: **Chang, Clarence, D. y**
Santiesteban, Jose, G.

74 Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

ES 2 326 255 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

Proceso para preparar carbonatos orgánicos.

5 La presente invención se refiere a un proceso para preparar carbonatos orgánicos. Más específicamente, la presente invención se refiere a un proceso para preparar dimetil carbonato haciendo reaccionar dimetoximetano con una fuente de oxígeno, en presencia de un catalizador.

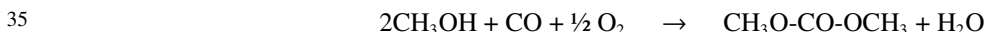
10 Los carbonatos orgánicos son útiles como productos intermedios en diversos procesos químicos y como lubricantes sintéticos, disolventes, plastificantes y monómeros para vidrio orgánico y varios polímeros, incluyendo policarbonato, un polímero conocido por su amplia gama de usos sobre la base de sus características de transparencia, resistencia al impacto y capacidad de proceso.

15 Un método de producción de resina de policarbonato emplea fosgeno y bisfenol-A como materiales de partida. Sin embargo, este método presenta numerosas desventajas, que incluyen la producción de subproductos corrosivos y las precauciones de seguridad atribuibles a la utilización del altamente tóxico fosgeno. Como tal, los fabricantes de policarbonato han desarrollado métodos sin fosgeno para la producción de policarbonato, tal como hacer reaccionar dimetil carbonato con bisfenol A.

20 El dimetil carbonato tiene una toxicidad baja y puede utilizarse para reemplazar los productos intermedios tóxicos, tales como fosgeno y dimetil sulfato, en muchas reacciones, tales como la preparación de uretanos e isocianatos, la cuaternarización de aminas y la metilación de fenol y naftoles. Además, no es corrosivo y no producirá subproductos dañinos al ambiente. El dimetil carbonato también es un producto comercial valioso que encuentra utilidad como disolvente orgánico, aditivo para combustibles y en la producción de otros alquil o aril carbonatos.

25 El dimetil carbonato, como otros carbonatos orgánicos, se ha producido tradicionalmente haciendo reaccionar alcoholes con fosgeno. Estos métodos tienen los mismos problemas que los métodos que utilizan fosgeno y bisfenol-A, es decir, los problemas del manejo del fosgeno y la eliminación de los materiales de residuo de fosgeno. Por lo tanto, existe una necesidad de métodos sin fosgeno comercialmente viables para la producción de dimetil carbonato, así como de otros carbonatos orgánicos.

Se han propuesto métodos para la preparación de dimetil carbonato mediante la reacción catalítica de metanol con monóxido de carbono y oxígeno, según la siguiente ecuación:



40 Los compuestos de cobre que actúan como catalizadores en dichas reacciones son utilizados en forma de diversas sales de cobre. Sin embargo, existen problemas asociados a la utilización de muchas de las sales de cobre propuestas en un proceso industrial. Por ejemplo, la utilización de cloruro de cobre (II) como catalizador proporciona selectividades insatisfactorias. Además, aparecen problemas provocados por la formación de cantidades relativamente grandes de metil cloruro, que, debido a su alta volatilidad, es difícil de contener y puede provocar corrosión virtualmente en toda la planta de producción.

45 Aunque la utilización de otras sales catalizadoras en forma de agentes orgánicos formadores de complejos generalmente proporciona mejores selectividades que las sales, tal como cloruro de cobre (II), dichos agentes habitualmente están sólo parcialmente disueltos en la mezcla de reacción y las sales catalíticas no disueltas pueden provocar problemas de proceso. Específicamente, las sales no disueltas tienen que transportarse a través de la zona de reacción y equipos de enfriamiento y, a continuación, tienen que ser separados mediante medios mecánicos, tales como una centrifugadora. Dicho método trae como resultado corrosión, mala transferencia de calor y obstrucciones e incrustaciones asociadas a las sales no disueltas.

50 Un método que evita la circulación de las sales catalizadoras no disueltas a través de la planta utiliza un exceso de metanol. El proceso retiene las sales catalizadoras suspendidas en el reactor y mide el metanol, monóxido de carbono y oxígeno alimentados al reactor, mientras extrae el dimetil carbonato, agua de reacción y metanol mediante destilación. Sin embargo, la utilización de un exceso de metanol trae como resultado una velocidad de reacción relativamente baja y una baja concentración de dimetil carbonato. Adicionalmente, debido a que la reacción se lleva a cabo a altas presiones y las solubilidades del dimetil carbonato y agua en el medio de reacción son muy altas, es difícil separar el dimetil carbonato y el agua.

60 Se han propuesto otros métodos para producir dialquil carbonatos, que utilizan un sistema catalítico homogéneo. Un método hace reaccionar un alcohol con monóxido de carbono y oxígeno en presencia de un sistema catalítico compuesto de complejos de metales que son capaces, mediante oxi-reducción, de mostrar dos estados de valencia. Aunque dichos métodos pueden ser satisfactorios para preparar alquil carbonatos, su utilización a escala industrial tiene diversos inconvenientes. Además del coste relativamente alto de los sistemas catalíticos complejos, estos sistemas tienen una conversión baja del alcohol debido a que son sensibles al agua y al dióxido de carbono, formados junto con el carbonato en el transcurso de la reacción. Además, existen dificultades en la separación de los productos de reacción y más en particular de agua y carbonato del efluente del reactor y del catalizador homogéneo en la medida

ES 2 326 255 T3

que el ligando es normalmente una base orgánica y produce cierta hidrólisis del carbonato debido al agua que está presente en el sistema.

5 También se han propuesto métodos para producir dialquil carbonatos haciendo reaccionar alcohol, monóxido de carbono y oxígeno en presencia de un catalizador que es heterogéneo con la mezcla de reacción, tal como hacer reaccionar un alcohol con monóxido de carbono y oxígeno en fase vapor en presencia de un catalizador de zeolita que comprende cobre; haciendo reaccionar un alcohol con monóxido de carbono y oxígeno en fase vapor, en presencia de un catalizador que comprende: (1) un haluro de cobre, oxihaluro de cobre o haluro de cobre carboxilado, (2) una sal de amonio cuaternario, y (3) un componente de soporte; y haciendo reaccionar un alcohol con monóxido de carbono y oxígeno, en fase vapor en presencia de un catalizador que tiene un complejo compuesto de coordinación que contiene nitrógeno/hidrocarbiloxi haluro de cobre soportado sobre carbón activado.

15 Aunque estos métodos pueden ser comercialmente viables, existe aún la necesidad de métodos económicos para producir carbonatos orgánicos, tales como dimetil carbonato, a escala industrial, debido al mercado potencial de dichos productos.

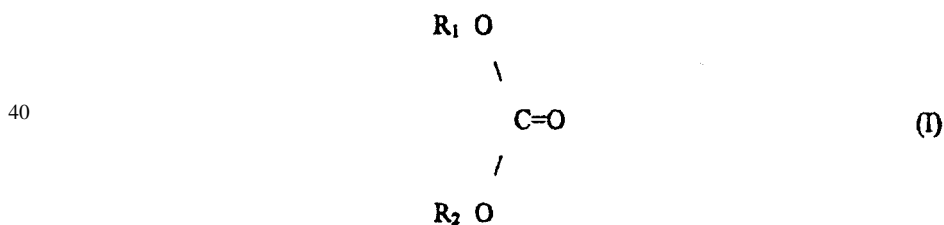
20 Otros procesos propuestos para producir carbonatos orgánicos sin la utilización de fosgeno son la reacción de la urea o uretanos con alcoholes en presencia de catalizadores, la reacción de haluros o sulfatos de alquilo con carbonatos alcalinos, la reacción de monóxido de carbono con alquil nitritos en presencia de catalizadores, la reacción de alcoholes con dióxido de carbono y síntesis electroquímica. Sin embargo, estos procesos tienen poca importancia práctica para producir carbonatos orgánicos a escala industrial.

25 Por lo tanto, existe la necesidad de un método económico para producir carbonatos orgánicos, tal como dimetil carbonato, a escala comercial que no tenga las desventajas mencionadas anteriormente.

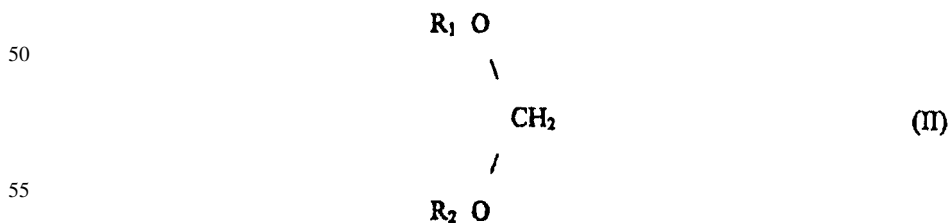
30 Según la presente invención, se ha descubierto que un carbonato orgánico, y más específicamente dimetil carbonato, puede prepararse mediante un proceso, tal como se define en las reivindicaciones, bajo condiciones moderadas y con altos rendimientos, a partir de formaldehído-acetal (dimetoxi metano en el caso de dimetil carbonato) y una fuente de oxígeno, en presencia de un catalizador.

35 La presente invención es un proceso para preparar un carbonato orgánico haciendo reaccionar formaldehído-acetal con una fuente de oxígeno, en presencia de un catalizador, en el que

dicho carbonato orgánico de la presente invención es de fórmula:



45 y el formaldehído-acetal correspondiente es de fórmula:



50 en las que: R_1 y R_2 independientemente uno del otro representan un radical alquilo C_1 - C_{10} lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; o un radical arilo C_6 - C_{12} sustituido o no sustituido, y en el que dicho catalizador comprende un soporte sólido seleccionado del grupo que comprende alúmina, sílice, fosfato, zeolita y mezclas de los mismos, en el que se incorporan metales, compuestos o complejos de un elemento de los grupos Ib, VIb y VIII de la tabla periódica en dicho soporte.

65 En una realización de la presente invención, se hace reaccionar dimetoxi metano con oxígeno en presencia de un catalizador sólido que tiene un soporte o sustrato poroso y un componente metálico, tal como se definió anteriormente, para producir dimetil carbonato.

ES 2 326 255 T3

En otra realización, la presente invención da a conocer la coproducción selectiva de dimetoxi metano en un proceso secundario. Este proceso secundario implica hacer reaccionar metanol con formaldehído en presencia de un catalizador para producir dimetoxi metano. Este dimetoxi metano puede ser retirado como producto secundario del proceso o puede ser utilizado como reactivo en el proceso para producir dimetil carbonato.

La presente invención proporciona la ventaja de producir carbonatos orgánicos, tal como dimetil carbonato, de manera económica, sin la utilización de fosgeno y con un rendimiento y selectividad al carbonato deseado relativamente altos.

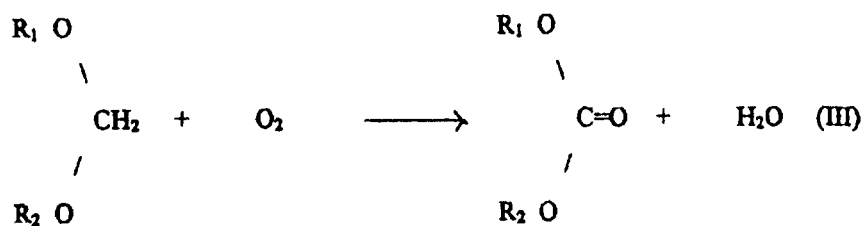
Objetivos adicionales, ventajas y características nuevas de la presente invención serán enunciadas en parte en la descripción y ejemplos que siguen y en parte serán evidentes para los expertos en la materia luego del examen de lo que sigue o puede adquirirse por la práctica de la presente invención. Los objetivos y ventajas de la presente invención pueden realizarse y lograrse mediante los instrumentos y combinaciones particularmente señaladas en las reivindicaciones adjuntas.

La presente invención es un proceso para preparar dialquil y diaril carbonatos, así como otros carbonatos orgánicos a partir de un correspondiente formaldehído-acetal.

Preferentemente, en la preparación de dialquil y diaril carbonatos, el formaldehído-acetal (II) se elige entre formaldehído dimetil acetal, formaldehído dietil acetal, formaldehído di-n-propil acetal, formaldehído di-iso-propil acetal, formaldehído di-n-butil acetal, formaldehído di-iso-butil acetal, formaldehído di-2-etil-hexil acetal, formaldehído dicitclohexil acetal y formaldehído difenil acetal, de manera que los grupos R_1 y R_2 en las fórmulas (I) y (II) son los mismos y representan un radical metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, 2-etilhexilo, ciclohexilo y fenilo, respectivamente. El carbonato orgánico correspondiente (I) preferentemente preparado es dimetil carbonato, dietil carbonato, di-n-propil carbonato, di-iso-propil carbonato, di-n-butil carbonato, di-iso-butil carbonato, di-2-etilhexil carbonato, dicitclohexilcarbonato y difenil carbonato, respectivamente.

Pueden prepararse otros carbonatos orgánicos mediante la presente invención en los que los grupos R_1 y R_2 son diferentes.

La reacción puede representarse como sigue:



en la que: R_1 y R_2 independientemente uno del otro representan un radical alquilo C_1 - C_{10} lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; un radical cicloalquilo C_5 - C_8 sustituido o no sustituido; o radical arilo C_6 - C_{12} sustituido o no sustituido.

La fuente de oxígeno (representada por O_2 en la fórmula III) puede ser oxígeno molecular (O_2), aire, ozono, compuestos orgánicos oxigenados; compuestos inorgánicos oxigenados; óxidos, dióxidos y peróxidos orgánicos; óxidos, dióxidos y peróxidos inorgánicos; peryodatos; o mezclas de los mismos. La fuente de oxígeno puede estar presente bajo las condiciones de reacción en forma gaseosa o líquida y puede estar en presencia o ausencia de un gas o líquido inerte.

La fuente de oxígeno puede ser un gas que contiene oxígeno (por ejemplo, O_2 o aire) que se pone en contacto con el reactivo formaldehído-acetal por medios convencionales, tales como hacer burbujear el gas a través de la mezcla de reacción. La selección de la fuente de oxígeno depende del tipo de reactor y catalizador utilizado, y se escoge a fin de operar el proceso de la manera más económica. El contenido y cantidad de oxígeno también depende de la velocidad de reacción, tipo de reactor y tipo de catalizador utilizado y se ajusta a fin de hacer máxima la economía del proceso. Preferentemente, la cantidad de oxígeno presente bajo las condiciones de reacción será aproximadamente la cantidad estequiométrica de oxígeno o menor, determinada mediante la fórmula balanceada (III), para minimizar reacciones secundarias.

Los reactivos (es decir, el formaldehído-acetal y la fuente de oxígeno) se ponen en contacto en presencia de un catalizador bajo las condiciones de reacción.

El catalizador comprende un soporte sólido seleccionado del grupo que comprende alúmina, sílice, fosfato, zeolita y mezclas de los mismos, en el que se incorporan a dicho soporte metales, compuestos o complejos de los grupos Ib, VIb y VIII de la tabla periódica.

ES 2 326 255 T3

Sustratos o soportes absorbentes que son útiles en el método de la presente invención comprenden sólidos porosos de gran área de superficie, tales como carbón activado, materiales de intercambio iónico inorgánicos, resinas poliméricas (del tipo gel y macro-reticulada), tamices moleculares, zeolitas, sílice, alúmina, sílice-alúmina, sílice-magnesia, aluminofosfato, fosfato de silicoalúmina, fosfato de metaloalúmina, óxido de titanio, óxido de circonio, o mezclas o combinaciones de los mismos.

Ejemplos específicos de materiales de intercambio iónico inorgánicos comprenden materiales naturales como zeolitas minerales que comprenden mordenita, clinoptilolita, erionita, sepiolita, arcillas y materiales sintéticos, que comprenden Al_2O_3 , SiO_2 , $SiO_2-Al_2O_3$, zeolitas sintéticas tales como zeolita A, zeolita X, zeolita Y, ZSM-5 y mordenita.

Zeolitas adecuadas para la presente invención también comprenden zeolitas de aluminosilicatos; miembros típicos de esta clase son las zeolitas que tienen las estructuras de ZSM-5 (Patentes USA Nos. 3.702.886 y Re. 29.948); ZSM-11 (Patente USA No. 3.709.979); ZSM-12 (Patente USA No. 3.832.449); ZSM-22 (Patente USA No. 4.556.477); ZSM-23 (Patente USA No. 4.076.842); ZSM-35 (Patente USA No. 4.016.245); ZSM-48 (Patente USA No. 4.397.827); ZSM-57 (Patente USA No. 4.046.685); ZSM-58 (Patente USA No. 4.417.780); M-41S (Patente USA No. 5.098.684) y MCM-22 (Patentes USA Nos. 4.954.325 y 9.962.256). También pueden utilizarse otras formas isoestructurales de las zeolitas que contienen otros metales diferentes de aluminio, tales como galio, boro o hierro.

El catalizador puede conformarse en forma de extrudidos, cilindros, multi-lóbulos, bolas, gránulos, conformarse en forma de estructuras (similares al relleno de mezcladores estáticos).

El componente metálico del catalizador sólido puede ser un metal o combinación de metales sobre el soporte solo o en forma de óxidos metálicos, sulfuros metálicos, cloruros metálicos y espinelas. Metal o metales de los grupos Ib, VIb y VIII de la Tabla Periódica (Tabla IUPAC, tal como se muestra, por ejemplo, en el Índice Merck, Duodécima Ed. 1996) son generalmente útiles en este proceso. El metal o metales preferentes comprenden cobre, plata, hierro, cobalto, níquel, rutenio, paladio, platino, molibdeno y tungsteno. Son típicas las combinaciones Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo, Cu-Pd y Ni-Co-Mo. El catalizador puede ser un catalizador comercial nuevo o utilizado. La utilización de catalizadores utilizados puede resultar en ahorro de costes.

Pueden ser utilizados catalizadores de hidrotratamiento comerciales, por ejemplo, Ni-Mo/ Al_2O_3 , Mo/ Al_2O_3 , así como catalizadores de hidrocrqueo comerciales, zeolitas, o SiO_2/Al_2O_3 y catalizadores para reformado, por ejemplo Pt/ Al_2O_3 . Si se emplean zeolitas, éstas pueden contener metales nobles tales como Pd o Pt o combinaciones de metales tales como Ni-Mo, Ni-W, Cu-Pd o Co-Mo. También pueden utilizarse en el proceso catalizadores de hidrogenación comerciales, por ejemplo, Pd/C, Ni/Kieselguhr, Pt/C o Pt/ Al_2O_3 .

El catalizador se escoge para optimizar la economía del proceso, en dependencia de la fuente de oxígeno utilizada. Por ejemplo, se contempla que los catalizadores basados en cobre, tales como un óxido de cobre o cloruro de cobre sobre un sustrato de alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2) o zeolita son particularmente eficaces con oxígeno o aire. Los complejos redox tales como Cu-Pd son también eficaces.

También puede ser útil incorporar a los catalizadores antes mencionados una matriz de un material resistente a la temperatura y a otras condiciones empleadas en el proceso. Los materiales de matriz útiles comprenden materiales activos e inactivos y zeolitas naturales o sintéticas, así como materiales inorgánicos tales como arcillas, sílice y/o óxidos metálicos. Los últimos pueden ser naturales o en forma de precipitados, soles o geles gelatinosos, incluyendo mezclas de sílice y óxidos metálicos. La utilización de un material en conjunto con los catalizadores descritos anteriormente, es decir, combinado con los mismos, que es activo, puede ser útil en la mejora de la conversión y/o selectividad del catalizador. Los materiales inactivos pueden servir de manera adecuada como diluyentes para controlar la cantidad de conversión y/o selectividad del catalizador. Frecuentemente, la zeolita u otros materiales cristalinos se han incorporado a arcillas naturales, por ejemplo, bentonita y caolín. Estos materiales, es decir, arcillas, óxidos, etc., funcionan, en parte, como aglutinantes para los catalizadores. Es deseable proporcionar un catalizador que tenga buena resistencia a la rotura, porque en la práctica el catalizador a menudo es sometido a fuertes manipulaciones que tienden a romper el catalizador en materiales similares a polvo que causan problemas en el proceso.

Las arcillas naturales que pueden estar de forma compuesta con los catalizadores antes mencionados comprenden la familia montmorilonita y caolín, cuyas familias comprenden las sub-bentonitas y los caolines conocidos comúnmente como arcillas Dixie, McNamee, Georgia y Florida u otras en las que los constituyentes minerales principales son halosita, caolinita, diquita, nacrita o anauxita. Dichas arcillas pueden utilizarse en estado natural como se extrajeron originalmente o inicialmente sometidas a calcinación, tratamiento ácido o modificación química.

Además de los materiales anteriores, los catalizadores antes mencionados pueden estar compuestos con un material poroso de matriz tales como sílice, alúmina, óxido de circonio, óxido de titanio, óxido de sílice-aluminio, óxido de sílice-magnesio, óxido de sílice-zirconio, óxido de sílice-torio, óxido de sílice-berilio, óxido de sílice-titanio, así como composiciones ternarias tales como óxido de sílice-aluminio-torio, óxido de sílice-aluminio-zirconio, óxido de sílice-aluminio-magnesio, óxido de sílice-magnesio-zirconio. Pueden ser particularmente deseables como soportes los materiales mesoporosos que tienen la estructura de MCM-41 o MCM-48. La matriz puede estar en forma de un cogel. Puede también utilizarse una mezcla de estos componentes.

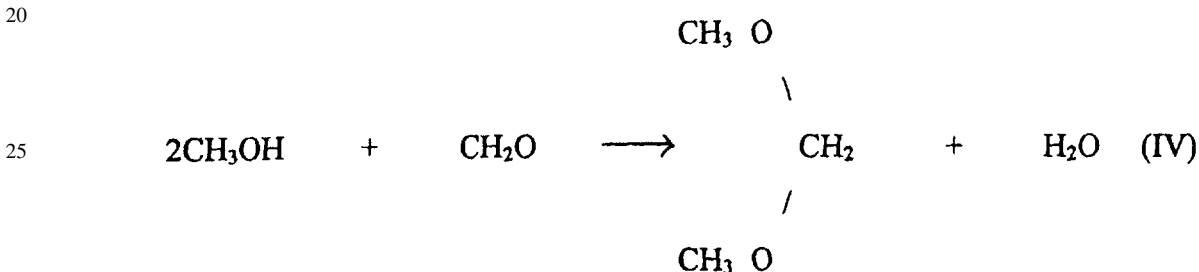
ES 2 326 255 T3

La reacción de la presente invención puede ser llevada a cabo convenientemente en operación por lotes o continua desde 20°C hasta 300°C, preferentemente entre 50°C hasta 200°C y a presiones comprendidas en el intervalo desde la presión atmosférica hasta 10340 Kpa (1500 psi). Aunque se contempla la operación por lotes, la reacción se llevará a cabo preferentemente de modo continuo utilizando varias configuraciones de reactor, tales como un reactor de lecho fijo o de lecho compacto en una configuración única o múltiple.

Un lecho compacto proporciona un reactor eficaz y eficiente. En el lecho compacto, la zona de reacción avanza a lo largo de la dirección de flujo. Para minimizar la caída de presión a través del lecho y aliviar la obstrucción potencial por los desechos, el reactor puede operarse con el lecho expandido en más de un 5%. El reactor también puede operarse en condiciones de lecho ebuliente, lecho fluidificado o lecho de chorros ("spouting"). La utilización de filtros o lechos de guardia puede también evitar la obstrucción del lecho catalítico.

En una realización de la presente invención el formaldehído-acetal es formaldehído dimetil acetal (dimetoximetano o metilal) y el carbonato orgánico resultante es dimetil carbonato.

Aunque el dimetoximetano puede obtenerse de varias fuentes, también puede producirse dimetoximetano haciendo reaccionar metanol con folmaldehído. Esta reacción se puede representar de la siguiente manera:



La formulación de dimetoximetano a partir de metanol y formaldehído es una reacción catalizada por ácidos bien conocida, limitada por el equilibrio termodinámico, con la baja temperatura favoreciendo a los productos dimetoximetano y agua. Pueden utilizarse catalizadores, tales como ácidos orgánicos, resinas de intercambio iónico o aluminosilicatos cristalinos porosos. La reacción se puede llevar a cabo en fase líquida o gaseosa a temperaturas menores de 200°C, preferentemente menores de 150°C. Se utilizan cantidades estequiométricas de metanol y formaldehído, aunque es preferente un exceso de metanol para minimizar las reacciones secundarias.

Cuando se prepare dimetoximetano haciendo reaccionar metanol con folmaldehído en presencia de un catalizador, el dimetoximetano puede extraerse de manera selectiva como producto o utilizado como reactivo para la preparación de dimetil carbonato.

La reacción de oxidación de dimetoximetano para producir dimetil carbonato puede llevarse a cabo en un sistema de lecho fijo de un único reactor. En dicho sistema de reactor único, típicamente se pasa a través la fuente de oxígeno con dimetoximetano sobre un soporte sólido. La cantidad de oxígeno presente en la zona de reacción es preferentemente aproximadamente una cantidad estequiométrica o menor, en relación con el dimetoximetano, sobre la base de la fórmula (III). La concentración relativa de oxígeno, que puede estar en la fase gaseosa o líquida, tiene que ser optimizada para lograr una alta selectividad de la reacción al producto de dimetil carbonato deseado. Preferentemente, la fuente de oxígeno es aire y el catalizador sólido es un compuesto metálico soportado sobre una matriz sólida inerte, tal como, por ejemplo, compuestos de cobre sobre un soporte de zeolita.

La temperatura de la zona de reacción es de 20°C a 300°C y preferentemente de 50°C hasta 200°C. En el modo de trabajo preferente, la temperatura del reactor se optimiza para asegurar una conversión y selectividad al dimetil carbonato relativamente altas.

Los productos de la reacción de oxidación de la presente invención se recuperan y pueden separarse mediante destilación, destilación azeotrópica, extracción u otras técnicas bien conocidas en la técnica.

En otra realización, la reacción de oxidación de dimetoximetano se lleva a cabo en un sistema de lecho fijo de múltiples reactores. En este sistema de múltiples reactores, los reactores de lecho fijo se someten a entornos de reducción y oxidación alternos para la reacción y regeneración, respectivamente. La duración del ciclo depende de las condiciones de operación, diseño de la planta y del sistema catalítico a utilizar. El enfoque del sistema de reactores múltiples permite un mejor control de la selectividad de la reacción al dimetil carbonato deseado y permite que el catalizador sea regenerado de manera continua. El método de regeneración depende del catalizador en concreto utilizado y puede comprender cualquier técnica bien conocida en la técnica.

ES 2 326 255 T3

Un proceso de lecho fluidificado puede también utilizarse para llevar a cabo la oxidación de dimetoximetano a dimetil carbonato. El proceso de lecho fluidificado permite la eliminación y reposición de catalizador fresco, manteniendo, de esta manera, el rendimiento del reactor constante por un período prolongado de tiempo.

5 Los ejemplos expuestos a continuación son con fines de ilustración y de describir las realizaciones de la mejor forma de llevar a cabo la presente invención en estos momentos. El alcance de la presente invención no está limitado de ninguna manera por los ejemplos expuestos a continuación.

10 Los siguientes ejemplos se han llevado a cabo para ilustrar realizaciones preferentes de la presente invención. Estos ejemplos comprenden la síntesis de dimetoximetano, la preparación de un sistema catalizador de oxidación y la síntesis de dimetil carbonato a partir de dimetoximetano, utilizando el sistema catalizador de oxidación.

15 Ejemplos 1 y 2

Se preparó dimetoximetano haciendo reaccionar metanol y trioxano (un trímero cíclico de formaldehído), en presencia de un catalizador de zeolita Beta/ZrO₂ en un reactor de lecho fijo de flujo descendente. Una mezcla líquida de metanol/trioxano, proporción molar metanol:trioxano de 30:1, se pasó por el catalizador utilizando una bomba de alta presión. Los productos se analizaron utilizando cromatografía de gases en línea. Los experimentos se realizaron a 20 100°C y presión total de 100 psig. Las velocidades de flujo de la alimentación de la mezcla metanol-trioxano, expresadas como velocidad espacial por hora en peso (WHSV), expresada como gramos de alimentación de la mezcla de metanol-trioxano por gramo de catalizador por hora, se indican en la tabla 1.

25 TABLA 1

30 Distribución de Producto de la Reacción de Metanol y Trioxano en Presencia del Catalizador Zeolita Beta/ZrO₂

DISTRIBUCIÓN DE LA PRODUCCIÓN, % EN PESO

Ejemp.	WHSV	Dimetoximetano	Metanol	Trioxano	Dimetil Éter
35 1	1,4	22,9	76,9	0,0	0,2
2	4,9	9,2	85,6	5,2	0,0

40 La tabla 1 muestra los productos producidos cuando una corriente de alimentación de metanol y trioxano, que contiene una proporción molar 30:1 (metanol:trioxano) se alimentó a un reactor de lecho fijo de flujo descendente que contiene catalizador Zeolita Beta/ZrO₂ a 100°C y presión total de 100 psig.

45 Cuando la corriente de alimentación se entregó con un caudal de flujo de 1,4 gramos de producto de alimentación/gramo de catalizador por hora en el ejemplo 1, hubo una conversión completa del trioxano con una alta selectividad al dimetoximetano y una pequeña cantidad de dimetil éter. Hubo metanol presente en la corriente producto debido a que la corriente de alimentación contenía exceso de metanol.

50 En el ejemplo 2, se aumentó la velocidad y la conversión disminuyó. Esto muestra que se requiere un tiempo de residencia suficiente para permitir que ocurra la reacción.

55 Ejemplos 3 y 4

Se preparó un sistema catalítico basado en rutenio que proporciona tanto una fuente de oxígeno como un catalizador, según la presente invención, cargando 3 partes de una solución acuosa de tetracloruro de rutenio al 0,3% en peso en un recipiente, seguido de la adición de 2 partes de tetracloruro de carbono (CCl₄), 2 partes de acetonitrilo (CH₃CN) y 2 partes de peryodato sódico (NaIO₄). La mezcla resultante se agitó de manera continua.

60 Se produjo dimetil carbonato mediante la oxidación de dimetoximetano en presencia del catalizador basado en rutenio. El experimento se llevó a cabo como sigue: se cargó 1 parte de dimetoximetano en el reactor, seguido de 70 partes de la mezcla mencionada anteriormente. La reacción se llevó a cabo bajo agitación vigorosa a presión atmosférica y condiciones de reflujo, a aproximadamente 60°C. Los productos de reacción líquidos se analizaron 65 mediante cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la tabla 2.

ES 2 326 255 T3

TABLA 2

Distribución de Producto de la Reacción de Oxidación de Dimetoximetano					
DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS, % EN PESO					
Ejemp.	Tiempo de reacción Horas.	Dimetoximetano	Dimetil Carbonato	Hemiacetal	Metanol
3	1	78,3	16,7	5,0	Trazas
4	2	53,1	32,5	14,0	Trazas

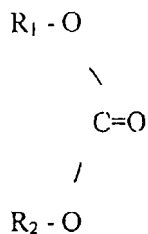
La tabla 2 muestra la distribución de productos de la reacción de oxidación de dimetoximetano cargado en un reactor discontinuo con la mezcla catalizador/oxígeno. El reactor se mantuvo a 60°C y presión atmosférica bajo condiciones de reflujo.

Después de dos horas, se produjo una cantidad significativa de dimetil carbonato, junto con algo de hemiacetal y trazas de metanol.

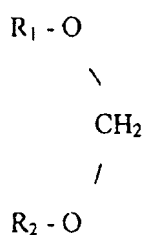
ES 2 326 255 T3

REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar un carbonato orgánico que comprende hacer reaccionar un formaldehído-acetal con una fuente de oxígeno en presencia de un catalizador, en el que dicho carbonato orgánico es de fórmula:



y dicho formaldehído-acetal es de fórmula:



en las que: R_1 y R_2 independientemente uno del otro representan un radical alquilo C_1 - C_{10} lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; un radical cicloalquilo C_5 - C_8 sustituido o no sustituido; o radical arilo C_6 - C_{12} sustituido o no sustituido, y en el que dicho catalizador comprende un soporte sólido seleccionado del grupo que comprende alúmina, sílice, fosfato, zeolita y mezclas de los mismos, en el que se incorporan metales, compuestos y complejos de un elemento de los grupos Ib, VIb y VIII de la tabla periódica en dicho soporte.

2. Proceso, según la reivindicación 1, en el que dicho carbonato orgánico comprende además dimetil carbonato y dicho formaldehído-acetal comprende además dimetoximetano.

3. Proceso, según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicha fuente de oxígeno es un reactivo seleccionado del grupo que comprende O_2 , aire, compuestos orgánicos oxigenados, compuestos inorgánicos oxigenados, óxidos, dióxidos y peróxidos orgánicos, óxidos, dióxidos y peróxidos inorgánicos, peryodatos; y mezclas de los mismos.

4. Proceso, según la reivindicación 3, en el que dicho reactivo está presente con un gas o líquido inerte.

5. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, que comprende además un proceso secundario para preparar dimetoximetano, en el que dicho proceso secundario comprende hacer reaccionar metanol con formaldehído en presencia de un catalizador y extraer de manera selectiva dicho dimetoximetano como producto para utilizar como formaldehído-acetal para preparar dicho carbonato orgánico.

6. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho elemento de los grupos Ib, VIb y VIII de la tabla periódica está presente en forma de una sal metálica.

7. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción se lleva a cabo en un reactor de flujo de lecho fijo.

8. Proceso, según la reivindicación 7, en el que la reacción tiene lugar a una temperatura en el intervalo de 20°C a 300°C y una presión total del sistema desde la presión atmosférica hasta 10340 kpa (1500 psi).