



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 293 327**

51 Int. Cl.:
C07D 317/36 (2006.01)
C07C 29/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04766089 .9**
86 Fecha de presentación : **28.06.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1658279**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **24.05.2006**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de carbonato de propileno.**

30 Prioridad: **30.06.2003 EP 03254161**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2008

73 Titular/es: **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V.
Carel van Bylandtlaan 30
2596 HR Den Haag, NL**

72 Inventor/es: **Lange, Jean-Paul**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 293 327 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de carbonato de propileno.

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un carbonato de propileno haciendo reaccionar óxido de propileno con dióxido de carbono.

Los carbonatos de propileno son productos intermedios importantes en cierto número de procesos diferentes, por ejemplo como sustitución de fosgeno altamente tóxico, en calidad de agentes carbonilantes en procesos, tales como la producción de isocianatos o policarbonatos.

Otro uso importante de los carbonatos de propileno es la producción de 1,2-propanodiol por hidrólisis catalizada. Los carbonatos de propileno también pueden usarse para la preparación de carbonato de dimetilo, que ha alcanzado un elevado interés para uso como mejorador del índice de octano en combustibles como sustituto del metil-terc.butil-éter.

Se ha encontrado ventajoso que el proceso sea llevado a cabo a una temperatura relativamente alta, tal como desde 150 a 250°C al mismo tiempo que se recicla el catalizador. Se ha encontrado que tal proceso hace eficaz el uso de los compuestos de partida al mismo tiempo que es posible una eficaz integración del calor. Sin embargo, la combinación de alta temperatura y reciclo del catalizador requiere que el catalizador sea muy estable.

El documento US-A-5.153.333 describe un proceso para la conversión de resinas epoxídicas a una temperatura de 60 a 160°C con ayuda de compuestos de fosfonio cuaternario. El catalizador permanece en el producto final en el proceso ilustrado como ejemplo.

El documento US-A-4.400.559 describe a proceso para la preparación de etilenglicol, en donde una mezcla de óxido de etileno-dióxido de carbono-agua se pone en contacto con un catalizador para formar carbonato de etileno. El dióxido de carbono y el catalizador se reciclan. La reacción de carbonación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 20-90°C.

El documento US-A-2003/045739 describe un proceso para la producción de un carbonato de dialquilo y un diol a partir de un óxido de alquilenos, dióxido de carbono y un alcohol monohidroxilado alifático, en donde se recicla un catalizador de carbonación. Los catalizadores ilustrados como ejemplos son yoduro de potasio y bromuro de tetraetilamonio.

En la técnica anterior tal como los documentos US-A-2.994.705, US-A-4.434.105, W0-A-99/57108 y EP-A-776890 se mencionan catalizadores constituidos por bromuro de fosfonio. Sin embargo, en ninguno de estos documentos, hay enseñanza alguna sobre que catalizador ha de usarse si la fabricación del carbonato de propileno ha de llevarse a cabo a una temperatura de 150 a 250°C y con reciclo del catalizador.

Por consiguiente, la presente invención pertenece a un proceso para la preparación de carbonato de propileno, comprendiendo dicho proceso poner en contacto óxido de propileno con dióxido de carbono a una temperatura de 150 a 250°C en presencia de un catalizador constituido por bromuro de tetraalquifosfonio reciclado de la fórmula $R^1R^2R^3R^4PBr$ (I).

Sorprendentemente, se encontró que este catalizador de fosfonio específico puede ser reciclado después de haber sido usado a alta temperatura. Un catalizador sólo puede ser sometido a dichas severas condiciones si es muy estable.

En el proceso objeto de la invención, el óxido de propileno se hace reaccionar con dióxido de carbono para obtener una mezcla de reacción que contiene carbonato de propileno.

Aunque el presente proceso puede tolerar la presencia de pequeñas cantidades de agua, alcoholes y dioles, se realiza preferiblemente en ausencia sustancial de agua para evitar reacciones secundarias entre el agua y el óxido de propileno y/o el carbonato de propileno formado.

Preferiblemente las alimentaciones al proceso reunidas, incluyendo el catalizador reciclado, contienen de 0 a 10% en peso de agua. Más preferiblemente, las alimentaciones contienen de 0 a 5% en peso de agua, y aún más preferiblemente de 0 a 2% en peso.

El proceso objeto de la invención emplea un catalizador constituido por bromuro de tetraalquifosfonio de la fórmula $R^1R^2R^3R^4PBr$ (I). Tetraalquil en el sentido de la presente invención significa que los cuatro sustituyentes alquilo, R^1 a R^4 , estén unidos covalentemente al átomo de fósforo. Preferiblemente, el sustituyente alquilo significa un radical hidrocarbonado saturado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 6, incluso más preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono y lo más preferiblemente 4 átomos de carbono. Por consiguiente, los sustituyentes alquilo preferidos R^1 a R^4 se seleccionan preferiblemente del grupo que comprende metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y butilo terciario, siendo n-butilo el alquilo más preferido.

En el proceso de la presente invención, el catalizador constituido por bromuro de tetraalquifosfonio tiene una actividad y selectividad sorprendentemente buenas para los productos deseados, siendo al mismo tiempo extremadamente estable. Otras ventajas importantes del catalizador son su baja tendencia a causar corrosión.

Dentro de la familia de los haluros de fosfonio cuaternarios, se ha encontrado que las propiedades del catalizador en el proceso de la invención dependen del contra-ion haluro, así como de la estructura del resto de fosfonio. Los haluros son los iones de F, Cl, Br, I y At. De estos no se evaluaron los compuestos que contienen astato debido a la radiactividad del elemento y su escasa disponibilidad. Igualmente, los fluoruros de fosfonio cuaternarios no se evaluaron debido a la baja aceptación por motivos ambientales de los productos secundarios que contienen flúor.

Se encontró que los cloruros de fosfonio se descomponen significativamente más rápido que los yoduros y bromuros de fosfonio en el proceso de la presente invención. Este fenómeno se potencia cuando el catalizador se recicla continuamente a partir de la mezcla de productos al recipiente de reacción. Dicho comportamiento hace que para la presente reacción sea indeseable el uso de un catalizador que contiene cloruro.

En las condiciones del presente proceso se ha encontrado que los bromuros de fosfonio cuaternarios dan una actividad superior a la de los correspondientes yoduros. Una desventaja adicional de los catalizadores que contienen yoduro es que sus productos de descomposición tienen puntos de ebullición próximos a los de los productos deseados del proceso de la invención, haciendo difícil separarlos. Por el contrario, los puntos de ebullición de la mayoría de los productos de descomposición que contienen bromuros de fosfonio, particularmente bromuro de tetraalquifosfonio, están alejados de los que tienen los productos finales deseados. Así mismo la liberación eventual de yodo no es deseable desde el punto de vista ambiental en tanto que hay presente menos yodo libre que bromo libre en el agua del mar agua o en las células de los organismos vivos. Por tanto, el tratamiento de corrientes residuales que contuvieran yoduros necesitaría el uso de engorrosos tratamientos de purificación. Por consiguiente, el uso de catalizadores de fosfonio que contienen yoduro es igualmente indeseable para la presente reacción.

Dentro de grupo de los bromuros de tetraalquifosfonio, se encontró que los bromuros de tetraalquifosfonio simétricamente sustituidos, es decir, aquellos en donde los cuatro sustituyentes alquilo son radicales alquilo idénticos, son más estables que los bromuros de fosfonio asimétricamente sustituidos con niveles de actividad similar. Por consiguiente, en el proceso de la invención se usa preferiblemente un catalizador constituido por bromuro de tetraalquifosfonio de la fórmula $R^1R^2R^3R^4PBr$ (I), en donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 en la fórmula (I) representan grupos alquilo idénticos.

Una ventaja adicional para el uso de un catalizador constituido por bromuro de tetraalquifosfonio simétricamente sustituido reside en el hecho de que se forman mezclas de descomposición más sencillas que usando catalizadores de fosfonio asimétricamente sustituidos. Esto permite una purificación más eficaz de los productos finales deseados.

Se obtuvieron resultados particularmente buenos con bromuro de tetrabutilfosfonio. Por tanto, la presente invención se refiere preferiblemente al proceso objeto de la misma, en donde cada uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 en la fórmula (I) representa un radical n-butilo, es decir, el presente proceso en donde como catalizador se usa bromuro de tetrabutilfosfonio. Este catalizador tiene la ventaja adicional de que tiene un punto de ebullición dentro del intervalo usualmente empleado para el presente proceso. Por tanto, usualmente es un líquido durante la fase inicial del proceso. También se disuelve más fácilmente en los productos formados, y en cierto grado también en óxido de propileno en ausencia de un disolvente.

La conversión con ayuda del catalizador constituido por un bromuro de fosfonio puede realizarse a concentraciones variables del catalizador. La determinación de una concentración eficaz particular depende de los parámetros del proceso, tales como por ejemplo el tiempo de permanencia de las alimentaciones al proceso en el reactor, el tipo de alimentación, la temperatura y la presión.

La cantidad de catalizador puede expresarse convenientemente en moles de catalizador por mol de óxido de propileno. Preferiblemente debido a una menor cantidad de sub-productos, el presente proceso se realiza en presencia de al menos 0,0001 mol del catalizador constituido por bromuro de tetraalquifosfonio por mol de óxido de propileno.

Preferiblemente, la cantidad del compuesto bromuro de tetraalquifosfonio presente es tal que es de 0,0001 a 0,1 mol de compuesto bromuro de tetraalquifosfonio por mol de óxido de propileno, más preferiblemente de 0,001 a 0,05, y más preferiblemente de 0,003 a 0,03 mol de catalizador por mol de óxido de propileno.

Preferiblemente, está presente un compuesto formador de protones durante la conversión del óxido de propileno con dióxido de carbono en el carbonato de propileno. Un compuesto formador de protones es un compuesto capaz de actuar como donador de protones, tal como un disolvente donador de enlaces de hidrógeno (como se define en *Pure Applied Chem.*, 66, 1077-1184, 1994). La presencia de un compuesto formador de protones ayuda a disolver el catalizador y las alimentaciones, y permite introducir catalizador de nueva aportación o reciclado en la mezcla de reacción en forma de una corriente líquida que puede ser bombeada de nuevo al reactor. Preferiblemente, el compuesto formador de protones es un alcohol. Un compuesto específico preferido es 1,2-propanodiol derivado del óxido de propileno usado. Dicho producto de hidrólisis, de tipo monoglicol, el 1,2-propanodiol puede obtenerse directamente a partir del óxido de propileno o del óxido de propileno vía el carbonato de propileno correspondiente. El uso del 1,2-propanodiol correspondiente evita la introducción de productos adicionales en el proceso y simplifica la purificación del producto.

ES 2 293 327 T3

La inserción de dióxido de carbono en el resto de oxirano del óxido de propileno es una reacción reversible, es decir, el óxido de propileno también se puede formar de nuevo a partir de carbonato de propileno por liberación de dióxido de carbono. Para desplazar el equilibrio hacia los carbonatos de propileno deseados, la reacción se realiza preferiblemente bajo una presión aumentada.

Además de proporcionar el exceso deseado de dióxido de carbono, la operación a presión aumentada también permite realizar la reacción esencialmente en fase líquida, puesto que el óxido de propileno permanecerá principalmente líquido en las condiciones del proceso.

Esto puede conseguirse preferiblemente realizando el presente proceso a una presión total en el intervalo de 5 a 200×10^5 N/m² (es decir, 5 a 200 bares), estando la presión parcial del dióxido de carbono preferiblemente en el intervalo de 5 a 70×10^5 N/m², más preferiblemente en el intervalo de 7 a 50×10^5 N/m², y más preferiblemente en el intervalo de 10 a 20×10^5 N/m².

Se permite que estén presentes un gran número de contaminantes en la fabricación de carbonato de propileno de acuerdo con la presente invención. Sin embargo, se encontró que cuando las alimentaciones contenían trazas de cloruros se disminuyó la estabilidad de los presentes catalizadores de bromuro. Este efecto fue especialmente prominente cuando el catalizador había sido reciclado frecuentemente con adición de nueva alimentación. Por consiguiente, el presente proceso se realiza preferiblemente usando una alimentación que contiene 1000 ppm en peso de cloruro, más preferiblemente menos de 100 ppm en peso de cloruro calculada sobre el peso total de la alimentación.

El catalizador de la presente invención es un catalizador constituido por bromuro de tetraalquilfosfonio reciclado. El término "reciclado" significa que el bromuro de tetraalquilfosfonio se aplicó previamente en la fabricación de carbonato de propileno a partir de óxido de propileno y dióxido de carbono. Generalmente, el catalizador habrá sido usado en el proceso, separado del carbonato de propileno o de un producto derivado del carbonato de propileno, y puesto de nuevo en contacto con óxido de propileno y dióxido de carbono.

El presente proceso puede estar integrado en un proceso para la fabricación de 1,2-propanodiol. Por consiguiente, la presente invención también pertenece a un proceso para la preparación de 1,2-propanodiol, comprendiendo dicho proceso: (i) preparar carbonato de propileno en un proceso de acuerdo con la presente invención, (ii) poner en contacto la mezcla de reacción que contiene el carbonato de propileno con agua y/o alcohol en presencia de un catalizador heterogéneo para obtener 1,2-propanodiol y opcionalmente carbonato de dialquilo, y (iii) separar el 1,2-propanodiol y opcionalmente el carbonato de dialquilo de la mezcla de reacción obtenida.

Preferiblemente, la mezcla de reacción que contiene el carbonato de propileno se pone en contacto con agua solamente. Si el carbonato de propileno se pone solamente en contacto con agua, el producto del proceso es solamente 1,2-propanodiol.

Aunque puede retirarse del proceso parte de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (i) generalmente se prefiere someter la totalidad o sustancialmente la totalidad de la mezcla de reacción a la etapa (ii).

Los catalizadores heterogéneos adecuados para uso en la etapa (ii) son bien conocidos y están descritos por ejemplo en los documentos JP-A-06/238165 o EP-A-0478073. Por integración del proceso para la preparación de un carbonato de propileno con el proceso para la preparación de 1,2-propanodiol, puede ser ampliamente suprimidas las reacciones secundarias que conducen a la formación de di- y tri-propilenglicoles en procesos de un solo recipiente. Dichas reacciones secundarias han sido descritas en el documento GB A-2.035.294. El proceso de la presente invención da como resultado un rendimiento global superior de los productos deseados. Se encontró que el presente proceso da resultados excepcionalmente buenos para la fabricación de 1,2-propanodiol. Se cree que esto está relacionado con las propiedades del disolvente y el pH de la alimentación de óxido de propileno, que difieren ampliamente de por ejemplo las alimentaciones de óxido de etileno.

El proceso integrado comprende la conversión de carbonato de propileno con agua o alcohol, preferiblemente metanol, para obtener 1,2-propanodiol y opcionalmente carbonato de dialquilo. Para reciclar el presente catalizador constituido por un bromuro de fosfonio, el catalizador se separa de la mezcla de reacción preferiblemente cuando la mezcla de reacción se separa de algún modo. Se encontró que es especialmente ventajoso separar el catalizador constituido por bromuro de tetraalquilfosfonio junto con 1,2-propanodiol. El 1,2-propanodiol solubiliza el catalizador lo que permite una manipulación más sencilla. Una ventaja adicional de dicha separación es que el 1,2-propanodiol puede permanecer con el catalizador puesto que el 1,2-propanodiol es beneficioso en el ciclo a la etapa de proceso (i). Por tanto, se prefiere que en la etapa (iii) de la presente invención el catalizador constituido por bromuro de tetraalquilfosfonio se separe en combinación con 1,2-propanodiol, siendo reciclados subsiguientemente el catalizador y 1,2-propanodiol a la etapa (i).

El proceso de acuerdo con la presente invención se ilustra además con los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

En un primer reactor se pusieron en contacto dióxido de carbono y óxido de propileno a una temperatura de 180°C y una presión de 20 bares a una presión parcial de dióxido de carbono de 20×10^5 N/m² con un catalizador constituido

ES 2 293 327 T3

por bromuro de tetrabutilfosfonio en una relación molar de catalizador a óxido de propileno de 1:60. La cantidad de óxido de propileno añadida fue 10 kg de óxido de propileno por kg de catalizador bromuro de tetrabutilfosfonio por hora.

Subsiguientemente, el dióxido de carbono gaseoso se separó en un separador gas-líquido que operaba a una presión de 20 bares y una temperatura de 80°C.

La mezcla de reacción líquida obtenida se envió a un segundo reactor. El segundo reactor contenía un catalizador heterogéneo de alúmina y se hizo funcionar a 150°C and 25×10^5 N/m². La relación molar de agua a carbonato de propileno fue aproximadamente 1,2:1.

El 1,2-propanodiol se separó de la mezcla de reacción por destilación. Una de las fracciones obtenidas contenía 1,2-propanodiol en combinación con 33% en peso de catalizador constituido por de bromuro tetrabutilfosfonio. Esta fracción se recicló al primer reactor.

El proceso se hizo funcionar a alta conversión y selectividad durante 600 horas sin adición de catalizador nuevo. Esto muestra que el catalizador es extremadamente estable en estas severas condiciones de operación.

Ejemplo 2

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de tipo autoclave de 60 ml de Hastelloy C (Hastelloy es una marca registrada de Haynes International, Inc.) equipado con una camisa de calentamiento y una entrada para gas, y agitado por medio de un propulsor dispersor de gases.

Tras la colocación del catalizador evaluado en el reactor se añadieron 5 g (86 inmoles) de óxido de propileno (OP).

El reactor se cerró luego herméticamente y se introdujo dióxido de carbono (CO₂) hasta una presión total de 20×10^5 N/m² (bares). Luego el reactor se calentó a 180°C con agitación. A 180°C, la presión total en el reactor se ajustó con CO₂ hasta 50×10^5 N/m² (bares). Después de 4 horas en las condiciones antes descritas, el reactor se enfrió rápidamente, se dejó descomprimir y se tomaron muestras.

Los rendimientos en carbonato de propileno (CP) y 1,2-propanodiol (monopropilenglicol, MPG) se determinaron por cromatografía de gases (CG) usando decano como patrón interno y se expresaron como % en moles basados en la cantidad de moles de óxido de propileno convertido. La descomposición del catalizador al correspondiente óxido de fosfina se determinó usando ³¹P-RMN y se expresa como % de átomos de fósforo del compuesto de fosfonio que se han descompuesto al óxido de fosfina.

Los resultados de los ejemplos se resumen en la Tabla 1. Es evidente que el catalizador constituido por cloruro de tetrabutilamonio es inestable en las exigentes condiciones de operación. Los bromuros de tetraalquilfosfonio se comportan mejor que los otros catalizadores usados en términos de rendimientos frente a estabilidad del catalizador. El bromuro de tetra-n-butilfosfonio muestra el mejor comportamiento global.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 1

<u>Experimentos</u>	<u>Catalizador</u>	<u>Tiempo de reacción, [h]</u>	<u>Entrada de catalizador, en [mg]</u>	<u>Rendimiento de propileno, [% en moles]</u>	<u>Rendimiento en 1,2-propanodiol, [% en moles]</u>	<u>Degradación del catalizador [% de átomos de fósforo]</u>
Experimento 1	Bu ₄ PBr	4	136	64,8	0,3	No determinado
Experimento 2	Bu ₄ PBr	4	505	92,9	0,7	6,8
Experimento 3	Et ₄ PBr	4	516	92,7	0,5	10,5
Experimento comparati- vo 2	Bu ₄ PCl	4	509	93,4	0,3	29,8
Experimento comparati- vo 3	Bu ₄ PI	4	488	72,0	0,4	11,9
Experimento comparati- vo 5	MeBu ₃ PI	4	492	75,1	0,3	15,2
Experimento comparati- vo 6	MePh ₃ PBr	4	514	70,3	0,2	69,9

REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar un carbonato de propileno, comprendiendo dicho proceso poner en contacto óxido de propileno con dióxido de carbono a una temperatura de 150 a 250°C en presencia de un catalizador constituido por bromuro de tetraalquilfosfonio reciclado de la fórmula $R^1R^2R^3R^4PBr$ (I).
2. Proceso para la preparación de 1,2-propanodiol, comprendiendo dicho proceso:
 - (i) preparar carbonato de propileno de acuerdo con la reivindicación 1,
 - (ii) poner en contacto la mezcla de reacción que contiene el carbonato de propileno con agua y/o alcohol en presencia de un catalizador heterogéneo para obtener 1,2-propanodiol y opcionalmente carbonato de dialquilo, y
 - (iii) separar el 1,2-propanodiol y opcionalmente el carbonato de dialquilo de la mezcla de reacción obtenida.
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el cual en la etapa (ii) el carbonato de propileno se pone en contacto agua para obtener 1,2-propanodiol.
4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2 ó 3, en el cual en la etapa (iii) adicionalmente el catalizador de bromuro de tetraalquilfosfonio se separa en combinación con 1,2-propanodiol, siendo dicho catalizador y 1,2-propanodiol reciclados subsiguientemente a la etapa (i).
5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual está presente un compuesto formador de protones durante la preparación de carbonato de propileno.
6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual el compuesto formador de protones es un alcohol.
7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 en la fórmula (I) representa grupos alquilo idénticos.
8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la cantidad de compuesto bromuro de tetraalquilfosfonio es de 0,0001 a 0,1 mol por mol de óxido de propileno.
9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la preparación de carbonato de propileno se realiza a una presión parcial de dióxido de carbono en el intervalo de 5 a 70×10^5 N/m².