



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 972 157**

⑮ Int. Cl.:

C07C 68/065 (2010.01)
C07C 68/08 (2006.01)
C07C 69/96 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑥ Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2019 PCT/EP2019/085266**

⑦ Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2020 WO20126989**

⑨ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2019 E 19817739 (6)**

⑩ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2024 EP 3898571**

④ Título: **Proceso para preparar carbonato de dialquilo y alcanodiol**

⑩ Prioridad:

18.12.2018 EP 18213317

④ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.06.2024

⑩ Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)
Carel van Bylandtlaan 30
2596 HR The Hague, NL**

⑩ Inventor/es:

**FISCHER, KAI, JÜRGEN y
VAN DER HEIDE, EVER**

⑩ Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 972 157 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 carbonato de dialquilo y alcanodiol

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un carbonato de dialquilo y un alcanodiol a partir de un carbonato de alquileno y un alanol.

10 Antecedentes de la invención

Pueden producirse carbonatos de dialquilo mediante la reacción de carbonato de alquileno con alanol. En donde se hace reaccionar carbonato de alquileno (tal como carbonato de etileno) con alanol (tal como etanol), los productos son carbonato de dialquilo (tal como carbonato de dietilo) y alcanodiol (tal como monoetilenglicol). Tal proceso es bien conocido y un ejemplo del mismo se describe en el documento US5359118. Este documento describe un proceso en el que se preparan carbonatos de di(alquilo C₁-C₄) y alcanodioles mediante la transesterificación de un carbonato de alquileno con un alanol C₁-C₄.

20 En diversos puntos dentro de dicho proceso total para producir carbonato de dialquilo a partir de carbonato de alquileno, pueden producirse una o más impurezas de éter alanol (es decir, alcoxi alanol). Por ejemplo, en un reactor en donde etanol y carbonato de etileno se hacen reaccionar para dar carbonato de dietilo y monoetilenglicol, puede tener lugar una reacción secundaria de etanol con óxido de etileno, formado por la reacción inversa de carbonato de etileno para dar óxido de etileno y dióxido de carbono, para dar 2-etoxietanol (etil oxitol o etilenglicol monoetil éter). Además, puede formarse etil oxitol mediante una reacción secundaria de etanol con carbonato de etileno de una forma tal que se libera dióxido de carbono y se produce etil oxitol. Lo que es más, puede tener lugar una reacción secundaria entre etanol y monoetilenglicol, produciendo etil oxitol y agua. Lo que todavía es más, puede formarse etil oxitol a través de descarboxilación de carbonato de hidroxietil etilo.

30 Por lo tanto, la corriente de producto desde un reactor en donde se hacen reaccionar etanol y carbonato de etileno para dar carbonato de dietilo y monoetilenglicol puede comprender etanol no convertido, carbonato de etileno no convertido, carbonato de dietilo, monoetilenglicol y la impureza de etil oxitol mencionada anteriormente. La presencia de dicha impureza de alcoxi alanol puede ser perjudicial en cualquier proceso de producción posterior. Dicha impureza de alcoxi alanol puede terminar, por ejemplo, en el carbonato de dialquilo que se usa como un material de partida para la síntesis de carbonato de difenilo a partir de dicho carbonato de dialquilo y fenol. Por ejemplo, en un caso en el que el carbonato de dialquilo es carbonato de dietilo y la impureza de alcoxi alanol es etil oxitol, dicho etil oxitol puede reaccionar con el material de partida de fenol y/o con el producto carbonato de difenilo.

40 La reacción directa de fenol y etil oxitol puede dar como resultado la producción de fenil 2-etoxietil éter y, por lo tanto, la pérdida de reactivo de fenol valioso. Además, tal reacción da como resultado la introducción de productos químicos no deseados en el proceso y, por lo tanto, problemas de separación.

45 La reacción de carbonato de difenilo con etil oxitol da como resultado una pérdida de producto a medida que se produce carbonato de fenil 2-etoxietilo. Además, este último producto actúa como un “veneno” en cualquier polimerización posterior de carbonato de difenilo para dar material de policarbonato. Por ejemplo, cuando se hace reaccionar carbonato de difenilo con bisfenol A (BPA), se forman policarbonato y fenol. El carbonato de difenilo puede reaccionar con el BPA debido a que el fenol es un grupo saliente relativamente bueno. Sin embargo, no pueden usarse carbonatos de dialquilo (tales como carbonato de dietilo) para producir policarbonato mediante la reacción con BPA, debido a que los alcanoles no son buenos grupos salientes. Los alcoxialcanoles (tales como etil oxitol) tampoco son buenos grupos salientes. Por lo tanto, en el caso de que esté presente carbonato de fenil 2-etoxietilo en una alimentación de carbonato de difenilo que va a hacerse reaccionar con BPA, se liberará fácilmente fenol de dicho carbonato de fenil 2-etoxietilo pero no etil oxitol, lo que, en consecuencia, detendrá el proceso de polimerización en un extremo del cadena. En consecuencia, el carbonato de fenil 2-etoxietilo ha de retirarse del carbonato de difenilo antes de que este último entre en contacto con BPA.

55 Lo anterior ejemplifica que, en un caso en el que se forma una corriente de carbonato de dialquilo que contiene una impureza de éter alanol, se desea retirar dicha impureza de éter alanol antes de que tenga lugar ningún proceso posterior en donde el carbonato de dialquilo se transforme en un producto final valioso. Por ejemplo, es necesario retirar cualquier impureza de etil oxitol de una corriente de carbonato de dietilo que contiene dicha impureza antes de que tenga lugar la reacción del carbonato de dietilo con fenol.

60 Con referencia al ejemplo anterior en donde se han hecho reaccionar etanol y carbonato de etileno para dar carbonato de dietilo y monoetilenglicol, la corriente de producto que también contiene etanol no convertido y carbonato de etileno y un subproducto de etil oxitol puede separarse por medio de destilación. Los puntos de ebullición para los diversos componentes en dicha corriente de productos se mencionan en la tabla a continuación.

	Punto de ebullición (°C)
Etanol	78,4
Carbonato de dietilo	126-128
Etil oxitol	135
Monoetilenglicol	197,3
Carbonato de etileno	260,4

La destilación mencionada anteriormente puede dar como resultado una corriente superior que contiene carbonato de dietilo y etanol no convertido y una corriente inferior que contiene monoetilenglicol y carbonato de etileno no convertido. Lo más probable es que todo el etil oxitol termine en la corriente superior. Sin embargo, dependiendo de las condiciones específicas en las que se lleva a cabo la destilación, parte del etil oxitol puede terminar en la corriente inferior. Posteriormente, dicha corriente superior puede separarse adicionalmente por medio de destilación para dar una corriente superior que contiene etanol no convertido que puede recircularse al reactor en donde se producen carbonato de dietilo y monoetilenglicol, y una corriente inferior que contiene carbonato de dietilo y la impureza de etil oxitol.

Como se ha analizado anteriormente, antes de que un carbonato de dialquilo se transforme en un producto final valioso en cualquier proceso posterior, la impureza de éter alanol ha de retirarse del mismo, debido a que esta podría interferir con dicho proceso posterior y/o con cualquier proceso adicional. Para el ejemplo anterior, esto significa que la impureza de etil oxitol debería retirarse de la corriente inferior que contiene carbonato de dietilo y la impureza de etil oxitol. En principio, el etil oxitol y el carbonato de dietilo pudieron separarse por medio de una etapa de destilación adicional. Sin embargo, debido a la diferencia pequeña en el punto de ebullición entre el carbonato de dietilo y el etil oxitol (véase la tabla anterior), tal separación es muy engorrosa, requiriendo muchas etapas y fases de destilación.

De forma similar, en un caso en donde se han hecho reaccionar etanol y carbonato de propileno para dar carbonato de dietilo y monopropilenglicol, puede formarse etil proxitol como una impureza de éter alanol. El etil proxitol (propilenglicol monoetil éter) comprende 1-etoxy-2-propanol y/o 2-etoxy-1-propanol. En este caso también hay una diferencia pequeña en el punto de ebullición entre el carbonato de dietilo (126-128 °C) y la impureza de éter alanol (1-etoxy-2-propanol: 132 °C; 2-etoxy-1-propanol: 138 °C), haciendo que la separación por destilación sea muy engorrosa.

Por lo tanto, existe la necesidad de retirar una impureza de éter alanol de una corriente de carbonato de dialquilo que contiene tal impureza de éter alanol. El documento WO2010046320 describe un proceso para retirar una impureza de éter alanol de una corriente que contiene un carbonato orgánico (por ejemplo, un carbonato de dialquilo) y la impureza de éter alanol, que comprende poner en contacto la corriente con un catalizador para efectuar la reacción de la impureza de éter alanol con el carbonato orgánico. En concreto, el documento WO2010046320 describe un proceso para la preparación de un carbonato de dialquilo y un alcano diol, en donde, en una de las etapas de proceso, una corriente que contiene carbonato de dialquilo y la impureza de éter alanol se pone en contacto con un catalizador para efectuar la reacción de la impureza de éter alanol con el carbonato de dialquilo.

Una desventaja del proceso de retirada de impureza de éter alanol como se describe en el documento WO2010046320 mencionado anteriormente es que es necesario introducir un catalizador para retirar por reacción la impureza. Existen varias desventajas asociadas con el uso de un catalizador. Por ejemplo, después de algún tiempo, un catalizador puede quedar desactivado y a continuación es necesario que sea reemplazado. Además, puede ser posible que se lixivien impurezas del catalizador, contaminando de ese modo las corrientes de proceso y el producto deseado, lo que puede dar lugar a la necesidad de una purga y/o una purificación adicional.

Además de usar un catalizador, lo que puede ser engorroso, otra desventaja del proceso como se describe en dicho documento WO2010046320 es que se pierde un carbonato de dialquilo valioso debido a que la impureza de éter alanol reacciona con un carbonato de dialquilo. En tal reacción, se forma un carbonato derivado de 2 moléculas de éter alanol (por ejemplo, etil oxitol), perdiendo de ese modo no solo carbonato de dietilo sino también el éter alanol. Aún otra desventaja es que es necesaria una etapa adicional, en concreto, una destilación para separar dicho carbonato pesado derivado de 2 éter alcanoles del carbonato de dialquilo deseado.

Como se ha mencionado anteriormente, en el proceso como se describe en el documento WO2010046320, no solo se pierde un carbonato de dialquilo valioso sino también el éter alanol que, como tal, también es un producto químico valioso. Por ejemplo, pueden usarse éter alcanoles (por ejemplo, etil oxitol) como un disolvente en pinturas.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un método simple, eficaz y eficiente para retirar una impureza de éter alanol de una corriente de carbonato de dialquilo que contiene tal impureza, corriente que puede formarse en un proceso para la preparación de un carbonato de dialquilo y un alcano diol, método de retirada que preferiblemente no tiene una o más de las desventajas mencionadas anteriormente.

5 El documento WO2010063694 describe la retirada de una impureza de éter alanol de una corriente que contiene un carbonato de dialquilo (C₁-C₅) y tal impureza, que comprende poner en contacto la corriente con un disolvente de extracción y separar la fase de disolvente de extracción de la fase de carbonato orgánico, en donde el disolvente de extracción se selecciona de entre agua, cetonas alifáticas C₁-C₄, alcoholes alifáticos C₁-C₄ y ácidos carboxílicos alifáticos C₁-C₄.

Resumen de la invención

10 Sorprendentemente, se descubrió que el objeto anterior puede lograrse mediante un proceso en donde una corriente de carbonato de dialquilo que contiene la impureza de éter alanol se somete a destilación extractiva usando un disolvente de extracción para obtener una corriente superior que comprende carbonato de dialquilo y una corriente inferior que comprende el disolvente de extracción y la impureza de éter alanol, en donde el disolvente de extracción es un compuesto orgánico que contiene uno o más grupos hidroxilo y uno o más restos éster y/o restos éter.

15 En consecuencia, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un carbonato de dialquilo y un alcanodiol, que comprende:

20 (a) hacer reaccionar un carbonato de alquíleno y un alanol para obtener una mezcla de productos que contiene carbonato de alquíleno no convertido, alanol no convertido, carbonato de dialquilo, alcanodiol y una impureza de éter alanol;

25 (b) separar carbonato de alquíleno no convertido y alcanodiol de la mezcla de productos para obtener una corriente superior que contiene alanol no convertido, carbonato de dialquilo y la impureza de éter alanol;

30 (c) recuperar el alcanodiol;

(d) separar alanol no convertido de la corriente superior obtenida en la etapa (b) para obtener una corriente inferior que contiene carbonato de dialquilo y la impureza de éter alanol; y

35 (e) someter la corriente inferior obtenida en la etapa (d) a destilación extractiva usando un disolvente de extracción para obtener una corriente superior que comprende carbonato de dialquilo y una corriente inferior que comprende el disolvente de extracción y la impureza de éter alanol, en donde el disolvente de extracción es un compuesto orgánico que contiene uno o más grupos hidroxilo y uno o más restos éster y/o restos éter; y

40 (f) retirar la impureza de éter alanol de la corriente inferior obtenida en la etapa (e) y recircular el disolvente de extracción a la etapa (e).

La presente invención también se refiere a un proceso para retirar una impureza de éter alanol de una corriente que contiene un carbonato de dialquilo y la impureza de éter alanol, que comprende las etapas (e) y (f) mencionadas anteriormente.

Breve descripción del dibujo

45 La Figura 1 es un diagrama esquemático que muestra un proceso para la preparación de un carbonato de dialquilo y un alcanodiol a partir de un carbonato de alquíleno y un alanol según la presente invención en donde una impureza de éter alanol se retira de una corriente que contiene carbonato de dialquilo y la impureza de éter alanol.

Descripción detallada de la invención

50 El proceso de la presente invención comprende las etapas (a) a (f), como se describe a continuación en la memoria. Dicho proceso puede comprender una o más etapas intermedias entre las etapas (a) y (b), entre las etapas (b) y (c), entre las etapas (c) y (d), entre las etapas (d) y (e) y entre las etapas (e) y (f). Además, dicho proceso puede comprender una o más etapas adicionales que preceden a la etapa (a) y/o después de la etapa (f).

55 Aunque los procesos de la presente invención y las mezclas o corrientes o catalizadores usados o producidos en dichos procesos se describen en términos de "comprender", "contener" o "incluir" uno o más de las diversas etapas y componentes descritos, respectivamente, también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en" dichas una o más diversas etapas y componentes descritos, respectivamente.

60 En el contexto de la presente invención, en un caso en donde una corriente o un catalizador comprende dos o más componentes, estos componentes han de seleccionarse en una cantidad total que no supere el 100 %.

Además, cuando se citan límites superiores e inferiores para una propiedad, también implica un intervalo de valores definidos por una combinación de cualquiera de los límites superiores con cualquiera de los límites inferiores.

Salvo que se indique lo contrario, cuando se hace referencia en la presente memoria descriptiva a un punto de ebullición, esto significa el punto de ebullición a una presión de 760 mmHg (101.325 Pa).

En la presente invención, una impureza de éter alanol se retira de una corriente que contiene un carbonato de dialquilo y la impureza de éter alanol. Un éter alanol es idéntico a un alcoxi alanol y ambas expresiones se usan indistintamente en la presente memoria descriptiva.

El proceso de la presente invención está caracterizado por las siguientes etapas (e) y (f) que implican una destilación extractiva:

(e) someter una corriente que contiene un carbonato de dialquilo y una impureza de éter alanol a destilación extractiva usando un disolvente de extracción para obtener una corriente superior que comprende carbonato de dialquilo y una corriente inferior que comprende el disolvente de extracción y la impureza de éter alanol, en donde el disolvente de extracción es un disolvente de extracción específico como se describe adicionalmente a continuación en la memoria; y

(f) retirar la impureza de éter alanol de la corriente inferior obtenida en la etapa (e) y recircular el disolvente de extracción a la etapa (e).

Sorprendentemente, ha resultado que la presencia del disolvente mencionado anteriormente usado en la etapa (e) del presente proceso en una columna de destilación cambia la volatilidad relativa de un carbonato de dialquilo frente a una impureza de éter de alanol y rompe de forma ventajosa el azeótropo que existe entre los dos. Además, el carbonato de dialquilo se separa a través de la corriente superior desde tal columna y la impureza de alanol éter se separa a través de la corriente inferior junto con dicho disolvente. Por lo tanto, de forma ventajosa, dicho disolvente es un buen disolvente de extracción para separar una impureza de alanol éter de un carbonato de dialquilo en un proceso de destilación extractiva, es decir, según la etapa (e) del presente proceso. Sorprendentemente, dicho disolvente disuelve preferiblemente la impureza de alanol éter y, en menor medida, carbonato de dialquilo. En una etapa adicional, el alanol éter se separa fácilmente del disolvente de extracción, por ejemplo, por destilación, después de lo cual el disolvente de extracción puede reutilizarse de forma ventajosa en la destilación extractiva de mezclas de carbonato de dialquilo e impureza de alanol éter.

En el documento EP2380868A1, también se describe la destilación extractiva en un proceso para producir carbonato de dietilo a partir de carbonato de etileno o propileno y etanol. Las reivindicaciones 11 a 14 de dicho documento EP2380868A1 se refieren a un proceso para producir carbonato de dietilo, que comprende realizar una reacción de transesterificación de carbonato de etileno o carbonato de propileno con etanol, en donde el proceso comprende una etapa de someter el producto de reacción obtenido en dicha reacción de transesterificación a destilación extractiva usando etilenglicol o propilenglicol como el disolvente de extracción para separar por destilación una fracción que contiene un compuesto de éter. Tal compuesto de éter puede ser el etil oxitol o etil proxitol mencionado anteriormente.

Según la reivindicación 12 de dicho documento EP2380868A1, la destilación extractiva mencionada anteriormente se realiza en una etapa II de separar por destilación el producto de reacción para dar una fracción de un punto de ebullición bajo que comprende principalmente etanol y carbonato de dietilo y una fracción de un punto de ebullición alto que comprende principalmente carbonato de etileno o carbonato de propileno y etilenglicol o propilenglicol. También se hace referencia a la Figura 1, al párrafo [0066] y a los Ejemplos 1-3 de dicho documento EP2380868A1. Una desventaja de someter tal corriente de producto de reacción (en bruto) a destilación extractiva es que el volumen de tal corriente es relativamente grande. Tal corriente de producto de reacción de volumen grande en combinación con el disolvente de extracción requiere una columna de destilación relativamente grande, lo que es engoroso. De forma ventajosa, la corriente inferior purificada adicionalmente que contiene carbonato de dialquilo y la impureza de éter alanol obtenida en la etapa (d) del presente proceso tiene un volumen relativamente bajo, de tal modo que puede usarse una columna de destilación relativamente pequeña.

Además, una desventaja de usar o bien etilenglicol o bien propilenglicol como el disolvente de extracción, como se describe en dicho documento EP2380868A1, es que dicho etilenglicol o propilenglicol puede volver a convertirse *in situ* durante una destilación extractiva en el carbonato cíclico correspondiente mediante la reacción con carbonato de dialquilo (por ejemplo, carbonato de dietilo), especialmente a una temperatura de destilación relativamente alta y/o en presencia de un catalizador (homogéneo) que seguiría estando presente en dicha corriente de producto de reacción (en bruto). Esto no es deseado, debido a que ello da como resultado una pérdida de disolvente de extracción y una pérdida de producto carbonato de dialquilo valioso. En el presente proceso, tal conversión del disolvente de extracción se evita de forma ventajosa debido a que el disolvente de extracción usado en la presente invención sustancialmente no reacciona con carbonato de dialquilo, especialmente debido a que no está presente ningún catalizador en la corriente inferior purificada adicionalmente mencionada anteriormente obtenida en la etapa (d) del presente proceso.

Lo que es más, en el proceso de dicho documento EP2380868A1, la impureza de éter ha de separarse del disolvente de extracción de etilen o propilenglicol, en una medida relativamente grande para cumplir con la norma de calidad para dicho etilen o propilenglicol que no solo se usa como un disolvente de extracción sino que también es uno de los productos deseados. Por último, después de una separación tan abrupta y engorrosa, el compuesto de éter acaba en

una corriente de agua (residual). En caso de que se desee recuperar el compuesto de éter y/o hacer que dicha corriente de agua sea adecuada para su eliminación, habría de realizarse aún otra separación para separar el compuesto de éter del agua. Esta etapa de purificación adicional también es engorrosa y poco deseable.

- 5 En la presente invención, el disolvente de extracción que va a usarse en la etapa (e) es un compuesto orgánico que contiene uno o más grupos hidroxilo y uno o más restos éster y/o restos éter, preferiblemente uno o más grupos hidroxilo y uno o más restos éster. Un grupo hidroxilo es de la fórmula $-\text{OH}$. Un resto éster es de la fórmula $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$. Un ejemplo específico de tal resto éster es un resto carbonato que es de la fórmula $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{O}-$. Un resto éter es de la fórmula $-\text{O}-$. La relación molar entre grupos hidroxilo y restos éster y/o éter puede ser de 0,1:1 a 3:1, adecuadamente de 0,3:1 a 2:1. Se considera que un resto carbonato comprende 2 restos éster. Más preferiblemente, dicho compuesto orgánico contiene un grupo hidroxilo y dos restos éster, lo más preferiblemente un grupo hidroxilo y un resto carbonato.

10 El disolvente de extracción que va a usarse en la etapa (e) puede ser un éster de fórmula $\text{R}_1\text{X}(\text{C}=\text{O})\text{OR}_2$ en donde X está ausente o es un átomo de oxígeno y en donde R_1 y R_2 comprenden un total de 2 a 20 átomos de carbono y contienen un total de uno o más grupos hidroxilo. Esto significa que el número total de átomos de carbono de R_1 y R_2 conjuntamente es de 2 a 20 y que el número total de grupos hidroxilo para R_1 y R_2 conjuntamente es de uno o más. Preferiblemente, X es un átomo de oxígeno, caso en el que el éster es un carbonato. R_1 y R_2 comprenden un total de 2 a 20 átomos de carbono, adecuadamente de 3 a 15 átomos de carbono, más adecuadamente de 3 a 10 átomos de carbono, lo más adecuadamente de 3 a 5 átomos de carbono. R_1 y R_2 contienen un total de uno o más grupos hidroxilo, adecuadamente de 1 a 5 grupos hidroxilo, más adecuadamente de 1 a 3 grupos hidroxilo, más adecuadamente 1 o 2 grupos hidroxilo, lo más adecuadamente 1 grupo hidroxilo. R_1 y R_2 pueden ser un grupo alquilo o un grupo arilo, preferiblemente un grupo alquilo. Además, en el caso en el que X está ausente, R_1 puede ser $\text{R}_3\text{O}(\text{O}=\text{C})-$ y R_3 puede ser un grupo alquilo o un grupo arilo, preferiblemente un grupo alquilo. Además, R_1 y R_2 pueden estar conectados para formar un anillo, anillo que puede consistir en 5 a 7 átomos, preferiblemente 5 o 6 átomos, más preferiblemente 5 átomos, anillo que está sustituido con uno o más grupos hidroxilo y/o uno o más grupos alquilo o arilo. En un caso en el que dicho anillo no está sustituido con un grupo hidroxilo sino con uno o más grupos alquilo o arilo, preferiblemente uno o más grupos alquilo, al menos uno de dichos uno o más grupos alquilo o arilo está sustituido con uno o más grupos hidroxilo. Además, R_1 y R_2 pueden contener uno o más restos éster y/o éter.

15 Una clase adecuada de ésteres de la fórmula mencionada anteriormente $\text{R}_1\text{X}(\text{C}=\text{O})\text{OR}_2$ son ésteres en donde X está ausente y que se originan al hacer reaccionar un alanol de fórmula R_2OH que contiene 2 o más grupos hidroxilo con un ácido carboxílico de fórmula $\text{R}_1(\text{C}=\text{O})\text{OH}$, en donde al menos uno de los grupos hidroxilo del alanol no está esterificado y en donde al menos uno de los grupos hidroxilo del alanol está esterificado. Dicho alanol contiene 2 o más grupos hidroxilo, adecuadamente 3 o más grupos hidroxilo, más adecuadamente 3 a 5 grupos hidroxilo, más adecuadamente 3 o 4 grupos hidroxilo, lo más adecuadamente 3 grupos hidroxilo. Además, dicho alanol puede contener de 3 a 10 átomos de carbono, adecuadamente de 3 a 8 átomos de carbono, más adecuadamente de 3 a 6 átomos de carbono, lo más adecuadamente de 3 a 4 átomos de carbono. En el caso en donde dicho alanol contiene 3 o más grupos hidroxilo, se prefiere que al menos uno de los grupos hidroxilo del alanol no esté esterificado y que al menos dos de los grupos hidroxilo del alanol estén esterificados. Preferiblemente, dicho alanol contiene al menos 40 3 átomos de carbono y al menos 3 grupos hidroxilo, alanol en el que cada grupo hidroxilo está unido a un átomo de carbono diferente. Ejemplos adecuados de dicho alanol son glicerol, eritritol, xilitol y sorbitol, más adecuadamente glicerol, eritritol y xilitol, incluso más adecuadamente glicerol y eritritol, lo más adecuadamente glicerol. Dicho ácido carboxílico puede contener uno o más grupos carboxilo, adecuadamente de 1 a 4 grupos carboxilo, más adecuadamente 1 o 2 grupos carboxilo, lo más adecuadamente 1 grupo carboxilo. Un grupo carboxilo es de la fórmula $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$. Además, dicho ácido carboxílico puede contener de 1 a 10 átomos de carbono, adecuadamente de 1 a 8 átomos de carbono, más adecuadamente de 1 a 6 átomos de carbono, lo más adecuadamente de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos adecuados de ácidos monocarboxílicos son ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico, más adecuadamente ácido fórmico y ácido acético. Ejemplos adecuados de ácidos dicarboxílicos son ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido adípico y ácido mónico, más adecuadamente ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico y ácido mónico, lo más adecuadamente ácido oxálico, ácido malónico y ácido mónico. Además, el ácido carboxílico puede comprender uno o más grupos hidroxilo. Ejemplos adecuados de tal ácido carboxílico son ácido láctico y ácido glicólico. Ejemplos específicos de los ésteres descritos en este párrafo son: diformiato de glicerol, diacetato de glicerol, oxalato de glicerol, malonato de glicerol y malato de glicerol.

20 55 Otra clase adecuada de ésteres de la fórmula mencionada anteriormente $\text{R}_1\text{X}(\text{C}=\text{O})\text{OR}_2$ son ésteres en donde X está ausente y R_1 contiene uno o más grupos hidroxilo y que se originan al hacer reaccionar un alanol de fórmula R_2OH que contiene 1 o más grupos hidroxilo con un ácido carboxílico de fórmula $\text{R}_1(\text{C}=\text{O})\text{OH}$ en donde R_1 contiene uno o más grupos hidroxilo. Ejemplos adecuados de tal ácido carboxílico son ácido láctico y ácido glicólico. Además, un ejemplo adecuado de tal alanol es metanol.

60 65 Otra clase adecuada y preferida de ésteres de la fórmula mencionada anteriormente $\text{R}_1\text{X}(\text{C}=\text{O})\text{OR}_2$ son carbonatos de alqueno en donde X es un átomo de oxígeno y R_1 y R_2 están conectados para formar un anillo. El número total de átomos de carbono, excluyendo uno o más átomos de carbono presentes en uno o más restos carbonato, del carbonato de alqueno es al menos 3 y puede ser de 3 a 15, más adecuadamente de 3 a 10, lo más adecuadamente de 3 a 5. El anillo del carbonato de alqueno puede consistir en 5 a 7 átomos, preferiblemente 5 o 6 átomos, más preferiblemente 5 átomos, anillo que está sustituido con uno o más grupos hidroxilo y/o uno o más grupos alquilo o

5 arilo. En un caso en el que dicho anillo no está sustituido con un grupo hidroxilo sino con uno o más grupos alquilo o arilo, preferiblemente uno o más grupos alquilo, al menos uno de dichos uno o más grupos alquilo o arilo está sustituido con uno o más grupos hidroxilo. El carbonato de alquíleno puede originarse al hacer reaccionar un alanol que contiene 3 o más grupos hidroxilo con dióxido de carbono, en donde al menos uno de los grupos hidroxilo del alanol no está esterificado y en donde al menos dos de los grupos hidroxilo del alanol están esterificados para formar el anillo. El alanol puede ser un alanol como se ha descrito anteriormente para el alanol de fórmula R_2OH . Por lo tanto, el carbonato de alquíleno puede ser, por ejemplo, un carbonato de alquíleno de glicerol, eritritol, xilitol o sorbitol, más adecuadamente glicerol, eritritol o xilitol, incluso más adecuadamente glicerol o eritritol, lo más adecuadamente glicerol. Lo más preferiblemente, el carbonato de alquíleno es un carbonato de glicerol. Dicho carbonato de glicerol puede ser 1,2-carbonato de glicerol (que es 4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona) o 1,3-carbonato de glicerol (que es 5-hidroxi-1,3-dioxolan-2-ona), lo más preferiblemente 1,2-carbonato de glicerol. La forma en la que se ha preparado el carbonato de alquíleno no es esencial en el proceso de la presente invención. Por ejemplo, alternativamente, el carbonato de alquíleno puede originarse al hacer reaccionar un óxido de alquíleno con dióxido de carbono. Un ejemplo adecuado de dicho óxido de alquíleno es 1-hidroxi-2,3-epoxipropano (glicidol).

10 15 Aún otra clase adecuada más de ésteres de la fórmula mencionada anteriormente $R_1X(C=O)OR_2$ son carbonatos en donde X es un átomo de oxígeno y R_1 y R_2 no están conectados para formar un anillo. Para dichos carbonatos no cíclicos, cada uno de R_1 y R_2 puede comprender al menos 3 átomos de carbono. Adecuadamente, cada uno de R_1 y R_2 comprende de 3 a 15, más adecuadamente de 3 a 10, lo más adecuadamente de 3 a 5 átomos de carbono. Además, para dichos carbonatos no cíclicos, al menos uno de R_1 y R_2 contiene uno o más grupos hidroxilo, adecuadamente de 1 a 5 grupos hidroxilo, más adecuadamente de 1 a 3 grupos hidroxilo, más adecuadamente 1 o 2 grupos hidroxilo, lo más adecuadamente 1 grupo hidroxilo. Se prefiere que solo uno de R_1 y R_2 contenga uno o más grupos hidroxilo y que el otro no contenga un grupo hidroxilo.

20 25 Además, el disolvente de extracción que va a usarse en la etapa (e) puede ser un éter de fórmula R_4-O-R_5 en donde R_4 y R_5 comprenden un total de 2 a 20 átomos de carbono y contienen un total de uno o más grupos hidroxilo. Esto significa que el número total de átomos de carbono de R_4 y R_5 conjuntamente es de 2 a 20 y que el número total de grupos hidroxilo para R_4 y R_5 conjuntamente es de uno o más. R_4 y R_5 comprenden un total de 2 a 20 átomos de carbono, adecuadamente de 3 a 15 átomos de carbono, más adecuadamente de 3 a 10 átomos de carbono, lo más adecuadamente de 3 a 6 átomos de carbono. R_4 y R_5 contienen un total de uno o más grupos hidroxilo, adecuadamente de 1 a 5 grupos hidroxilo, más adecuadamente de 1 a 3 grupos hidroxilo, más adecuadamente 1 o 2 grupos hidroxilo, lo más adecuadamente 1 grupo hidroxilo. R_4 y R_5 pueden ser un grupo alquilo o un grupo arilo, preferiblemente un grupo alquilo. Además, R_4 y R_5 pueden contener uno o más restos éster y/o éter.

30 35 Una clase adecuada de éteres de la fórmula mencionada anteriormente R_4-O-R_5 son polialquilenglicoles en donde R_4 y R_5 contienen un total de dos grupos hidroxilo y el monómero de alquilenglicol puede contener de 2 a 4 átomos de carbono, adecuadamente 2 o 3 átomos de carbono, más adecuadamente 2 átomos de carbono. Ejemplos específicos de los éteres descritos en este párrafo son: dietilenglicol, trietilenglicol y dipropilenglicol.

40 45 50 55 60 65 Otra clase adecuada de éteres de la fórmula mencionada anteriormente R_4-O-R_5 son éteres de un alanol de fórmula R_4OH que contiene 2 o más grupos hidroxilo, en donde al menos uno de los grupos hidroxilo del alanol no está esterificado y en donde al menos uno de los grupos hidroxilo del alanol está esterificado, y un alanol de fórmula R_5OH que contiene 1 o más grupos hidroxilo. El alanol de fórmula R_4OH que contiene 2 o más grupos hidroxilo puede ser un alanol como se ha descrito anteriormente para el alanol de fórmula R_2OH . Por lo tanto, el éter puede ser, por ejemplo, un alquil éter de glicerol, eritritol, xilitol o sorbitol, más adecuadamente glicerol, eritritol o xilitol, incluso más adecuadamente glicerol o eritritol, lo más adecuadamente glicerol. Por ejemplo, el éter puede ser un mono o dialquilglicerol éter, en donde el grupo alquilo puede ser cualquier grupo alquilo, incluyendo, por ejemplo, metilo y etilo. En el caso de un dialquilglicerol éter, tal éter puede ser un 1,2-glicerol diéter o un 1,3-glicerol diéter.

Aún otra clase adecuada de éteres de la fórmula mencionada anteriormente R_4-O-R_5 son acetales y cetales. Se obtienen acetales mediante la reacción de un alanol con un aldehído (por ejemplo, acetaldehído), mientras que se obtienen cetales mediante la reacción de un alanol con una cetona (por ejemplo, acetona). Los acetales y los cetales pueden ser de fórmula $(R_6)(R_7)C(OR_8)_2$, en donde cada uno de R_7 y R_8 es un grupo alquilo o arilo, preferiblemente un grupo alquilo, y R_6 es o bien (i) un átomo de hidrógeno (acetal) o bien (ii) un grupo alquilo o arilo, preferiblemente un grupo alquilo (cetal). En dichos acetales y cetales, los dos grupos R_8 pueden conectarse para formar un anillo, anillo que puede consistir en 5 a 7 átomos, preferiblemente 5 o 6 átomos, más preferiblemente 5 átomos. Dicho anillo puede estar sustituido con uno o más grupos hidroxilo y/o uno o más grupos alquilo o arilo. En un caso en el que dicho anillo no está sustituido con un grupo hidroxilo sino con uno o más grupos alquilo o arilo, preferiblemente uno o más grupos alquilo, al menos uno de dichos uno o más grupos alquilo o arilo puede estar sustituido con uno o más grupos hidroxilo. Adicional o alternativamente, R_7 y opcionalmente R_6 pueden contener uno o más grupos hidroxilo. Dicho acetal o cetal cíclico puede originarse al hacer reaccionar un alanol que contiene 3 o más grupos hidroxilo con o bien un aldehído o bien una cetona, en donde al menos uno de los grupos hidroxilo del alanol no está esterificado y en donde al menos dos de los grupos hidroxilo del alanol están esterificados para formar el anillo. El alanol puede ser un alanol como se ha descrito anteriormente para el alanol de fórmula R_2OH . Por lo tanto, el acetal o cetal cíclico puede ser, por ejemplo, un acetal o cetal cíclico de glicerol, eritritol, xilitol o sorbitol, más adecuadamente glicerol, eritritol o xilitol, incluso más adecuadamente glicerol o eritritol, lo más adecuadamente glicerol. Lo más preferiblemente, el acetal o

cetal cíclico es un acetal o cetal de glicerol. Tal acetal de glicerol puede ser un acetal que se origina al hacer reaccionar glicerol con acetaldehído, acetal que puede ser 4-hidroximetil-2-metil-1,3-dioxolano (es decir, un derivado 1,2) o 5-hidroxi-2-metil-1,3-dioxano (es decir, un derivado 1,3), preferiblemente 4-hidroximetil-2-metil-1,3-dioxolano.

5 Además, se prevé que el disolvente de extracción que va a usarse en la etapa (e) pueda ser tanto un éster como se ha definido anteriormente como un éter como se ha definido anteriormente.

10 Además, en la presente invención, el disolvente de extracción que va a usarse en la etapa (e) o bien no tiene ningún un punto de ebullición (es decir, descomposición térmica a alta temperatura) o bien tiene un punto de ebullición que es preferiblemente superior al punto de ebullición de la impureza de éter alanol. Si el disolvente de extracción tiene un punto de ebullición, este es preferiblemente al menos 10 °C más alto, más preferiblemente al menos 30 °C más alto, lo más preferiblemente al menos 50 °C más alto que el punto de ebullición de la impureza de éter alanol.

15 La etapa (a) del presente proceso para la preparación de un carbonato de dialquilo y un alkanodiol comprende hacer reaccionar un carbonato de alquíleno y un alanol para obtener una mezcla de productos que contiene carbonato de alquíleno no convertido, alanol no convertido, carbonato de dialquilo, alkanodiol y una impureza de éter alanol.

20 Por lo tanto, la etapa (a) del proceso de la presente invención incluye la reacción de un carbonato de alquíleno con un alanol. Dicho carbonato de alquíleno puede ser un carbonato de alquíleno C₂-C₆, más adecuadamente un carbonato de alquíleno C₂-C₄, lo más adecuadamente un carbonato de alquíleno C₂-C₃. Preferiblemente, dicho carbonato de alquíleno es carbonato de etíleno o carbonato de propileno, lo más preferiblemente carbonato de etíleno. La naturaleza del carbonato de alquíleno determina la naturaleza del producto alkanodiol: por ejemplo, la reacción de carbonato de etíleno con un alanol da como resultado monoetilenglicol, que es 1,2-etanodiol (el alkanodiol).

25 Además, dicho alanol puede ser un alanol C₁-C₄, más adecuadamente un alanol C₁-C₃, lo más adecuadamente un alanol C₂-C₃. Preferiblemente, dicho alanol contiene 1 o 2 grupos hidroxi, lo más preferiblemente 1 grupo hidroxi. Además, preferiblemente, dicho alanol es metanol, etanol o isopropanol, más preferiblemente etanol o isopropanol, lo más preferiblemente etanol. La naturaleza del alanol determina la naturaleza del producto carbonato de dialquilo: por ejemplo, la reacción de un carbonato de alquíleno con etanol da como resultado carbonato de dietilo (el carbonato de dialquilo).

30 La mezcla de productos obtenida en la etapa (a) contiene una impureza de éter alanol. Como se ha mencionado anteriormente, un éter alanol es idéntico a un alcoxi alanol. Un alcoxi alanol es un alanol de fórmula R₃OH en donde R₃ es un grupo alcoxialquilo. La parte alcoxi en dicho grupo alcoxialquilo se deriva directa o indirectamente del alanol usado en la etapa (a), mientras que la parte alquilo en dicho grupo alcoxialquilo se deriva directa o indirectamente del carbonato de alquíleno usado en la etapa (a). Por lo tanto, se aplican las mismas preferencias que se analizaron anteriormente con referencia al alanol y al carbonato de alquíleno usados en la etapa (a). Por ejemplo, la parte alcoxi en dicho grupo alcoxialquilo es preferiblemente metoxi, etoxi o isopropoxi, más preferiblemente etoxi o isopropoxi, lo más preferiblemente etoxi. Además, por ejemplo, la parte alquilo en dicho grupo alcoxialquilo es preferiblemente etilo o propilo, lo más preferiblemente etilo. La impureza de éter alanol puede ser, por ejemplo, 2-etoxietanol o 1-etoxi-2-propanol y/o 2-etoxi-1-propanol.

35 En una realización particularmente preferida, el carbonato de alquíleno es carbonato de etíleno, el alanol es etanol, el carbonato de dialquilo es carbonato de dietilo, el alkanodiol es monoetilenglicol y la impureza de éter alanol es 2-45 etoxietanol. El 2-etoxietanol también puede denominarse etil oxitol.

40 En otra realización particularmente preferida, el carbonato de alquíleno es carbonato de propileno, el alanol es etanol, el carbonato de dialquilo es carbonato de dietilo, el alkanodiol es monopropilenglicol y la impureza de éter alanol es etil proxitol (propilenglicol monoetil éter) que comprende 1-etoxi-2-propanol y/o 2-etoxi-1-propanol.

45 50 Preferiblemente, en la etapa (a) del proceso de la presente invención, se usa un catalizador, más específicamente un catalizador de transesterificación.

55 55 El catalizador de transesterificación que puede usarse en la etapa (a) del presente proceso puede ser uno de muchos catalizadores de transesterificación homogéneos y heterogéneos adecuados conocidos de la técnica anterior.

60 60 Por ejemplo, en el documento US5359118 se han descrito catalizadores de transesterificación homogéneos adecuados e incluyen hidruros, óxidos, hidróxidos, alcanolatos, amidas o sales de metales alcalinos, es decir, litio, sodio, potasio, rubidio y cesio. Catalizadores de transesterificación homogéneos preferidos son hidróxidos o alcanolatos de potasio o sodio. Otros catalizadores de transesterificación homogéneos adecuados son sales de metales alcalinos, tales como, por ejemplo, acetatos, propionatos, butiratos o carbonatos. Se describen catalizadores adecuados en el documento US5359118 y en las referencias mencionadas en el mismo, tales como los documentos EP274953A, US3803201, EP1082A y EP180387A.

65 65 Como se ha mencionado anteriormente, también es posible emplear un catalizador de transesterificación heterogéneo. En el presente proceso, se prefiere el uso de un catalizador de transesterificación heterogéneo en la etapa (a). Los

catalizadores heterogéneos adecuados incluyen resinas de intercambio iónico que contienen grupos funcionales. Los grupos funcionales adecuados incluyen grupos amina terciaria y grupos amonio cuaternario, así como grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico. Catalizadores adecuados adicionales incluyen silicatos de metal alcalino y de metal alcalinotérreo. Se han descrito catalizadores adecuados en los documentos US4062884 y US4691041. El catalizador heterogéneo puede seleccionarse de entre resinas de intercambio iónico que comprenden una matriz de poliestireno y grupos funcionales amina terciaria. Un ejemplo es Amberlyst A-21 (de Rohm & Haas) que comprende una matriz de poliestireno a la que se han unido grupos N,N-dimetilamina. Ocho clases de catalizadores de transesterificación, incluyendo resinas de intercambio iónico con grupos amina terciaria y amonio cuaternario, se describen en J. F. Knifton y col., *J. Mol. Catal.*, 67 (1991), 389 y siguientes.

Un catalizador de transesterificación heterogéneo adecuado puede ser un catalizador que comprende un elemento del Grupo 4 (tal como titanio), del Grupo 5 (tal como vanadio), del Grupo 6 (tal como cromo o molibdeno) o del Grupo 12 (tal como zinc) de la Tabla Periódica de los Elementos, o estaño o plomo, o una combinación de tales elementos, tal como una combinación de zinc con cromo (por ejemplo, cromita de zinc). Dichos elementos pueden estar presentes en el catalizador como un óxido, tal como óxido de zinc. Preferiblemente, en la etapa (a) del proceso de la presente invención, se usa un catalizador heterogéneo que comprende zinc.

Las condiciones en la etapa (a) del presente proceso incluyen una temperatura de 10 a 200 °C y una presión de 0,5 a 50 bar (5×10^4 a 5×10^6 N/m²). Preferiblemente, especialmente en un funcionamiento en cocorriente, dicha presión varía de 1 a 20 bar, más preferiblemente de 1,5 a 20 bar, lo más preferiblemente de 2 a 15 bar, y dicha temperatura varía de 30 a 200 °C, más preferiblemente de 40 a 170 °C, lo más preferiblemente de 50 a 150 °C.

Además, preferiblemente se usa un exceso del alanol sobre el carbonato de alquíleno en la etapa (a) del presente proceso. La relación molar entre alanol y carbonato de alquíleno en el presente proceso es adecuadamente de 1,01:1 a 25:1, preferiblemente de 2:1 a 20:1, más preferiblemente de 3:1 a 15:1, lo más preferiblemente de 3:1 a 13:1.

Lo que es más, la velocidad espacial por hora en peso (WHSV) en la etapa (a) del presente proceso puede variar adecuadamente entre 0,1 y 100 kg/kg_{cat}·h ("kg_{cat}" se refiere a la cantidad de catalizador), más adecuadamente de 0,5 a 50 kg/kg_{cat}·h, más adecuadamente de 1 a 20 kg/kg_{cat}·h, más adecuadamente de 1 a 10 kg/kg_{cat}·h.

La etapa (a) del presente proceso puede llevarse a cabo en una columna de destilación reactiva, como se describe en el documento US5359118. Esto entraña que la reacción se lleve a cabo en contracorriente. La columna de destilación puede contener platos con campanas de burbujeo, platos perforados o anillos Raschig. El experto se dará cuenta de que serán posibles varios tipos de empaquetamientos de catalizador y varias configuraciones de plato. Se han descrito columnas adecuadas, por ejemplo, en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5^a ed., vol. B4, págs. 321 y siguientes, 1992.

El carbonato de alquíleno generalmente tendrá un punto de ebullición más alto que el del alanol. En el caso del carbonato de etíleno y de propileno, los puntos de ebullición atmosféricos están por encima de 240 °C. Por lo tanto, en general, el carbonato de alquíleno se alimentará en la parte superior de una columna de destilación reactiva y el alanol se alimentará en la parte inferior de tal columna. El carbonato de alquíleno fluirá hacia abajo y el alanol fluirá hacia arriba.

Preferiblemente, la etapa (a) del presente proceso se lleva a cabo de una forma en cocorriente. Una forma adecuada de proceder es llevar a cabo la reacción de una forma por flujo lento en donde los reactivos, parte en fase de vapor y parte en fase líquida, gotean sobre el catalizador. Una forma más preferida de hacer funcionar la etapa (a) del proceso de la presente invención es en un reactor solo con líquidos. Una zona de reacción adecuada de este tipo es una zona de reacción de tipo tubería en donde la reacción se lleva a cabo de una forma por flujo de pistón. Por ejemplo, la etapa (a) del presente proceso puede llevarse a cabo en un reactor de flujo de pistón o en una serie de dos o más reactores de flujo de pistón. Esto posibilitará que la reacción se aproxime al equilibrio.

Una posibilidad adicional es llevar a cabo la etapa (a) del proceso de la presente invención en un reactor de tanque agitado continuamente (CSTR). En este último caso, el efluente desde el CSTR se somete preferiblemente a una reacción posterior en un reactor de flujo de pistón de tal modo que la reacción puede aproximarse al equilibrio.

La etapa (a) del proceso de la presente invención se lleva a cabo preferiblemente de forma continua. Además, preferiblemente se recirculan carbonato de alquíleno y alanol no convertidos.

La etapa (b) del presente proceso comprende separar carbonato de alquíleno no convertido y alcanodiol de la mezcla de productos obtenida en la etapa (a) para obtener una corriente superior que contiene alanol no convertido, carbonato de dialquilo y la impureza de éter alanol. Dicha etapa (b) puede efectuarse por medio de destilación. La corriente inferior obtenida en la etapa (b) comprende carbonato de alquíleno no convertido y alcanodiol.

La etapa (c) del presente proceso comprende recuperar el alcanodiol. Dicha etapa (c) puede efectuarse por medio de destilación. El alcanodiol puede recuperarse separando la corriente inferior que contiene carbonato de alquíleno no convertido y el alcanodiol obtenido en la etapa (b) para obtener una corriente superior que contiene alcanodiol y una

corriente inferior que contiene carbonato de alquíleno no convertido. El carbonato de alquíleno no convertido en dicha corriente inferior puede recircularse a la etapa (a).

- 5 La etapa (d) del presente proceso comprende separar alanol no convertido de la corriente superior obtenida en la etapa (b) para obtener una corriente inferior que contiene carbonato de dialquilo y la impureza de éter alanol. Dicha etapa (d) puede efectuarse por medio de destilación. La corriente superior obtenida en la etapa (d) comprende alanol no convertido. El alanol no convertido en dicha corriente superior puede recircularse a la etapa (a).
- 10 Las separaciones y la recuperación de productos en las etapas (b), (c) y (d) del presente proceso pueden efectuarse de cualquier forma conocida. Por ejemplo, estos pueden recuperarse aplicando el proceso como se describe en el documento WO2011039113, la descripción del cual se incorpora en la presente memoria como referencia.
- 15 La cantidad de impureza de éter alanol en la corriente inferior obtenida en la etapa (d) y que contiene carbonato de dialquilo y dicha impureza puede estar comprendida en el intervalo de 10 partes por millón en peso (ppmp) al 10 % en peso, específicamente 100 ppmp al 9 % en peso, más específicamente de 0,1 al 8 % en peso, más específicamente de 0,3 al 7 % en peso, más específicamente de 0,5 al 6 % en peso y lo más específicamente de 0,5 al 5 % en peso.
- 20 La etapa (e) del presente proceso comprende someter la corriente inferior obtenida en la etapa (d), que contiene carbonato de dialquilo y la impureza de éter alanol, a destilación extractiva usando un disolvente de extracción para obtener una corriente superior que comprende carbonato de dialquilo y una corriente inferior que comprende el disolvente de extracción y la impureza de éter alanol.
- 25 Además, la etapa (f) del presente proceso comprende retirar la impureza de éter alanol de la corriente inferior obtenida en la etapa (e) y recircular el disolvente de extracción a la etapa (e).
- 30 En la etapa (e), el disolvente de extracción se alimenta preferiblemente a la columna de destilación en una posición que está por encima de la posición en la que se alimenta la corriente que contiene carbonato de dialquilo y la impureza de éter alanol. El disolvente de extracción se alimenta preferiblemente en la parte superior de la columna o unos pocos platos por debajo de la parte superior de la columna. Lo más preferiblemente, el disolvente de extracción se alimenta en la parte superior de la columna.
- 35 La columna puede ser cualquier tipo adecuado de columna conocida en la técnica y puede equiparse con platos o empaquetamiento estructurado o no estructurado. El número de platos teóricos puede variar en el intervalo de 3 a 140 o de 3 a 60 o de 3 a 20.
- 40 Preferiblemente, en la etapa (e), el disolvente de extracción se añade en una cantidad tal que la relación en peso entre el disolvente de extracción alimentado a la columna y la corriente que contiene carbonato de dialquilo y la impureza de éter alanol alimentada a la columna es al menos 1:20, más preferiblemente al menos 1:10, lo más preferiblemente al menos 1:4. Además, preferiblemente, esta última relación en peso es como máximo 10:1, más preferiblemente como máximo 5:1, más preferiblemente 2:1, lo más preferiblemente como máximo 1,5:1.
- 45 La destilación extractiva en la etapa (e) puede llevarse a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 250 °C, preferiblemente de 100 a 200 °C y a una presión de al menos 0,1 kPa, preferiblemente al menos 10 kPa, más preferiblemente al menos 50 kPa. La presión puede ser como máximo 400 kPa, preferiblemente como máximo 200 kPa, lo más preferiblemente como máximo 120 kPa.
- 50 En la etapa (e), una corriente superior que comprende carbonato de dialquilo se retira de la columna de destilación, preferiblemente por encima del punto en el que el disolvente de extracción se alimenta a la columna de destilación. Al menos una porción del carbonato de dialquilo puede recuperarse de forma ventajosa como un producto carbonato de dialquilo de una pureza alta. La corriente superior que comprende carbonato de dialquilo obtenida en la etapa (e) puede comprender adicionalmente algo de alanol no convertido que puede retirarse en una etapa de separación adicional.
- 55 Además, en la etapa (e), una corriente inferior que comprende el disolvente de extracción y la impureza de éter alanol se retira de la columna de destilación. En la etapa (f), la impureza de éter alanol se retira a continuación de esta última corriente inferior. Esto puede efectuarse separando la corriente inferior que comprende el disolvente de extracción y la impureza de éter alanol obtenida en la etapa (e) para obtener una corriente superior que comprende la impureza de éter alanol y una corriente inferior que comprende el disolvente de extracción. Dicha separación puede efectuarse por medio de destilación. Esta destilación se lleva a cabo a una presión más baja o a una temperatura más alta que en la etapa de destilación extractiva (e). Al menos una porción de la impureza de éter alanol puede recuperarse de forma ventajosa como un producto de éter alanol de una pureza alta. El disolvente de extracción en dicha corriente inferior se recircula a continuación a la etapa (e). Una porción del disolvente de extracción que contiene una(s) corriente(s) inferior(es) obtenida(s) en la etapa (e) y/o en la etapa (f), preferiblemente en la etapa (e), puede retirarse como una purga para evitar la acumulación de ninguna sustancia pesada. En caso de tal purga, es necesario que se alimente a la etapa (e) un disolvente de extracción que contiene una corriente de reposición.

Preferiblemente, antes de separar la corriente de fondo mencionada anteriormente que comprende el disolvente de extracción y la impureza de éter alanol obtenida en la etapa (e) para retirar la impureza de éter alanol, dicha corriente de fondo se divide en donde una subcorriente dividida (una corriente de extractor "gruesa") se recircula a la etapa (e) y otra subcorriente dividida se separa adicionalmente para obtener una corriente superior que comprende la impureza de éter alanol y una corriente inferior que comprende el disolvente de extracción (una corriente de extractor "fina") como ya se ha descrito anteriormente. Dicha corriente de extractor "gruesa" se alimenta preferiblemente a la columna de destilación extractiva en la etapa (e) en una posición que está por debajo de la posición en la que dicha corriente de extractor "fina" se alimenta a dicha columna. Preferiblemente, la relación en peso entre dicha corriente de extractor "gruesa" y la otra subcorriente dividida es mayor que 1:1, preferiblemente mayor que 3:1, más preferiblemente mayor que 5:1, lo más preferiblemente mayor que 7:1. Una ventaja de esto es que una unidad de separación usada en la etapa (f) puede mantenerse relativamente pequeña. Además, esta última relación en peso es, preferiblemente, como máximo 50:1, más preferiblemente como máximo 30:1, lo más preferiblemente como máximo 20:1.

La presente invención también se refiere a un proceso para retirar una impureza de éter alanol de una corriente que contiene un carbonato de dialquilo y la impureza de éter alanol, que comprende las etapas (e) y (f) descritas anteriormente, es decir:

(e) someter la corriente que contiene un carbonato de dialquilo y la impureza de éter alanol a destilación extractiva usando un disolvente de extracción para obtener una corriente superior que comprende carbonato de dialquilo y una corriente inferior que comprende el disolvente de extracción y la impureza de éter alanol, en donde el disolvente de extracción es un compuesto orgánico que contiene uno o más grupos hidroxilo y uno o más restos éster y/o restos éter; y

(f) retirar la impureza de éter alanol de la corriente inferior obtenida en la etapa (e) y recircular el disolvente de extracción a la etapa (e).

Las características, preferencias y realizaciones descritas anteriormente en relación con las etapas (e) y (f) como parte de un proceso para la preparación de un carbonato de dialquilo y un alcanodiol, son aplicables igualmente al presente proceso para retirar una impureza de éter alanol de un corriente que contiene un carbonato de dialquilo y la impureza de éter alanol, pudiendo originarse esta última corriente a partir de cualquier otro proceso, incluyendo procesos que no sean procesos para la preparación de un carbonato de dialquilo y un alcanodiol.

Además, en el presente proceso para retirar una impureza de éter alanol de una corriente que contiene un carbonato de dialquilo y la impureza de éter alanol, el carbonato de dialquilo puede ser un carbonato de carbonato de di(alquil C₁-C₄), más adecuadamente un carbonato de di(alquil C₁-C₃), lo más adecuadamente un carbonato de di(alquilo C₂-C₃). Además, preferiblemente, dicho carbonato de dialquilo es carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de diisopropilo, más preferiblemente carbonato de dietilo o carbonato de diisopropilo, lo más preferiblemente carbonato de dietilo.

Lo que es más, en el presente proceso para retirar una impureza de éter alanol de una corriente que contiene un carbonato de dialquilo y la impureza de éter alanol, la impureza de éter alanol es un alcoxi alanol que es un alanol de fórmula R₃OH en donde R₃ es un grupo alcoxialquilo. La parte alcoxi en dicho grupo alcoxialquilo es preferiblemente metoxi, etoxi o isopropoxi, más preferiblemente etoxi o isopropoxi, lo más preferiblemente etoxi. Además, la parte alquilo en dicho grupo alcoxialquilo es preferiblemente etilo o propilo, lo más preferiblemente etilo. La impureza de éter alanol puede ser, por ejemplo, 2-etoxietanol o 1-etoxi-2-propanol y/o 2-etoxi-1-propanol

Además, como también se ha mencionado anteriormente en relación con la corriente inferior obtenida en la etapa (d) del presente proceso para la preparación de un carbonato de dialquilo y un alcanodiol, en el presente proceso para retirar una impureza de éter alanol de una corriente que contiene un carbonato de dialquilo y la impureza de éter alanol, la cantidad de la impureza de éter alanol en esta última corriente puede estar comprendida en el intervalo de 10 partes por millón en peso (ppmp) al 10 % en peso, específicamente 100 ppmp al 9 % en peso, más específicamente de 0,1 al 8 % en peso, más específicamente de 0,3 al 7 % en peso, más específicamente de 0,5 al 6 % en peso y lo más específicamente de 0,5 al 5 % en peso.

Además, la presente invención se refiere a un proceso para preparar un carbonato de diarilo, que comprende retirar una impureza de éter alanol de una corriente que contiene un carbonato de dialquilo y la impureza de éter alanol según uno cualquiera de los procesos descritos anteriormente, y a continuación poner en contacto, en presencia de un catalizador de transesterificación, un alcohol arílico con la corriente que contiene el carbonato de dialquilo.

Preferiblemente, en el proceso descrito anteriormente para preparar un carbonato de diarilo, el carbonato de diarilo es carbonato de difenilo y el alcohol arílico es fenol.

Además, el catalizador de transesterificación descrito anteriormente y otras condiciones de transesterificación, como se describe para la etapa (a), son igualmente aplicables a dicho proceso para preparar un carbonato de diarilo.

El presente proceso para la preparación de un carbonato de dialquilo y un alcanodiol se ilustra en la Figura 1. En la Figura 1, se pasa etanol a través de la línea 1 al interior de un reactor 2. El reactor 2 puede ser adecuadamente un reactor de tanque agitado continuamente. A través de la línea 3 también se alimenta carbonato de etileno al interior del reactor 2. Un catalizador de transesterificación puede estar presente o puede alimentarse continuamente al reactor.

- 5 El catalizador puede mezclarse con uno de los reactivos o alimentarse al reactor a través de una línea separada (no mostrada). Una mezcla de productos que contiene carbonato de etileno no convertido, etanol no convertido, carbonato de dietilo, etilenglicol (un alcanodiol) y 2-etoxietanol (una impureza de éter alcanol; etil oxitol) se retira del reactor 2 a través de la línea 4. A través de la línea 4, la mezcla se pasa a una columna 5 de destilación en donde el producto se separa en una corriente superior que comprende carbonato de dietilo, etanol no convertido y etil oxitol que se retira a través de la línea 7, y una corriente inferior que comprende etilenglicol y carbonato de etileno no convertido que se retira a través de la línea 6. La corriente inferior en la línea 6 se somete a destilación en una columna 8 de destilación, dando como resultado una corriente superior que comprende etilenglicol que se recupera a través de la línea 10 y una corriente inferior que comprende carbonato de etileno no convertido que se recircula a través de las líneas 9 y 3 al reactor 2.
- 10 15 La corriente superior que comprende carbonato de dietilo, etanol no convertido y etil oxitol que se origina en la columna 5 de destilación se somete a destilación en una columna 11 de destilación, dando como resultado una corriente superior que comprende etanol no convertido que se recircula a través de las líneas 13 y 1 al reactor 2 y una corriente inferior que comprende carbonato de dietilo, etil oxitol y etanol no convertido. Esta última corriente inferior se alimenta a través de la línea 12 a la parte inferior de una columna 14 de destilación. En dicha columna, la corriente que comprende carbonato de dietilo, etil oxitol y etanol no convertido se somete a destilación extractiva usando 1,2-carbonato de glicerol como el disolvente de extracción que se alimenta a la columna en una parte superior de la misma. La corriente inferior resultante en la línea 15 comprende etil oxitol y 1,2-carbonato de glicerol y se divide en dos subcorrientes 15a y 15b. La subcorriente 15a (la corriente de extractor "gruesa") se recircula a la columna 14 de destilación extractiva en una parte superior de la misma. La subcorriente 15b se envía a una columna 17 de destilación, lo que da como resultado una corriente superior que comprende etil oxitol en la línea 19 y una corriente inferior que comprende 1,2-carbonato de glicerol en la línea 18. Esta última corriente inferior 18 (la corriente de extractor "fina") puede contener algo de etil oxitol y se recircula a la columna 14 de destilación extractiva en una posición que está por encima de la posición en la que la subcorriente 15a se alimenta a esa columna. La corriente superior resultante desde la columna 14 de destilación comprende carbonato de dietilo y etanol no convertido y se envía a través de la línea 16 a una columna 20 de destilación, dando como resultado una corriente superior que comprende etanol no convertido que se recircula a través de las líneas 22 y 1 al reactor 2 y una corriente inferior que comprende carbonato de dietilo en la línea 21.
- 20 25 30 35
- 35 La invención se ilustra además mediante los siguientes Ejemplos.

Ejemplos

40 Los datos de equilibrio de vapor-líquido (VLE) isobárico se midieron por medio de un método dinámico usando un ebullímetro de Swietoslawski como es descrito por Rogalski y Malanowski, *Fluid Phase Equilib.* 5 (1980) 97-112. A una presión dada, que se regula mediante un control de presión electrónico, puede medirse la temperatura de ebullición de una mezcla. Cuando se alcanza el equilibrio de fases, es decir, se logra una circulación estable y la temperatura de ebullición es constante, las concentraciones de ambas fases en equilibrio pueden determinarse tomando muestras del líquido y de la fase de vapor condensado y mediante análisis cromatográfico de gases. Estos datos corresponden a la separación en un plato teórico en una columna de destilación.

45 Para el sistema ternario, los datos de VLE isobárico de carbonato de dietilo (DEC) + 2-etoxietanol (oxitol) + carbonato de glicerol se midieron a 100 mbar con una concentración de alimentación de carbonato de glicerol fija (45 % en moles). Dicho carbonato de glicerol era 1,2-carbonato de glicerol (4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona).

50 55 60 Se midió como referencia un punto de datos libre de carbonato de glicerol a un punto de ebullición de 83,44 °C y una presión de 250 mbar, con una fracción molar de DEC de 0,7631 y una fracción molar de oxitol de 0,2369 en la fase líquida (x_{DEC}) y (x_{oxitol}), respectivamente), y una fracción molar de DEC de 0,7661 y una fracción molar de oxitol de 0,2339 en la fase de vapor (y_{DEC}) e (y_{oxitol}), respectivamente). Estos datos pueden convertirse en coeficientes de distribución (valores K), en donde K (DEC) es igual a la fracción molar de DEC en fase de vapor dividida por la fracción molar de DEC en fase líquida. De forma similar, el valor K de oxitol se calcula usando las fracciones molares de oxitol en las fases de vapor y líquida. La volatilidad relativa alfa (DEC/oxitol) puede definirse como la relación de los valores K de DEC y oxitol. En el punto azeotrópico, esta volatilidad relativa es 1 (uno). La eficiencia (selectividad y capacidad) de un disolvente para potenciar la separación de oxitol de DEC puede evaluarse supervisando el cambio de la volatilidad relativa cuando se añade tal disolvente.

65 La Tabla 1 a continuación muestra datos de VLE, así como los valores K derivados de DEC y oxitol y la volatilidad relativa de DEC frente a oxitol. Un valor de alfa (volatilidad relativa) superior a 1 significa, en primer lugar, que no hay ningún azeotropo entre DEC y oxitol y, en segundo lugar, que el primer componente subirá y el segundo componente bajará en una columna de destilación.

Los datos de la Tabla 1 muestran, en primer lugar, que, al añadir carbonato de glicerol, la volatilidad relativa de DEC frente a oxitol es superior a 1 en toda la gama de composiciones evaluadas, y que, por lo tanto, el azeótropo entre estos dos se rompe de forma ventajosa y, en segundo lugar, que el DEC es el componente que subirá en una columna de destilación y que el oxitol bajará junto con el carbonato de glicerol. Por lo tanto, de forma ventajosa, el carbonato de glicerol es un buen disolvente de extracción para separar oxitol de DEC en un proceso de destilación extractiva. Sorprendentemente, el carbonato de glicerol es un disolvente que disuelve preferiblemente oxitol y, en menor medida, DEC. En una etapa adicional, el oxitol puede separarse fácilmente del carbonato de glicerol (por ejemplo, por destilación), después de lo cual el carbonato de glicerol puede reutilizarse de forma ventajosa como disolvente de extracción en la destilación extractiva de mezclas de oxitol y DEC.

5

10

Tabla 1

T (°C)	Composición de fase líquida			Composición de fase de vapor			K (DEC)	K (oxitol)	alfa (DE C/oxitol)
	x(1)	x(2)	x(3)	y(1)	y(2)	y(3)			
Sin carbonato de glicerol en la alimentación									
83,44	0,7631	0,2369	0	0,7661	0,2339	0	1,004	0,987	1,017
45 % en moles de carbonato de glicerol en la alimentación									
81,57	0	0,5720	0,4280	0	0,9996	0,00035		1,748	
78,27	0,0281	0,5158	0,4561	0,1707	0,8290	0,00027	6,085	1,607	3,787
75,98	0,0647	0,4708	0,4645	0,3278	0,6719	0,00031	5,066	1,427	3,550
73,49	0,1261	0,4496	0,4243	0,4465	0,5531	0,00037	3,542	1,230	2,880
71,56	0,1670	0,3879	0,4451	0,5510	0,4488	0,00027	3,298	1,157	2,850
69,75	0,2193	0,3153	0,4654	0,6543	0,3450	0,00068	2,984	1,094	2,728
66,86	0,2858	0,2322	0,4820	0,8038	0,1959	0,00027	2,812	0,844	3,332
68,35	0,2547	0,2914	0,4539	0,7226	0,2772	0,00016	2,837	0,951	2,983
65,99	0,3534	0,1870	0,4596	0,8487	0,1508	0,00043	2,402	0,807	2,976
65,50	0,4022	0,1155	0,4823	0,8912	0,1087	0,00015	2,216	0,941	2,355
64,72	0,4475	0,0485	0,5040	0,9522	0,0476	0,00014	2,128	0,983	2,165

x(1) = x(DEC); x(2) = x(oxitol); x(3) = x(carbonato de glicerol). Lo mismo es aplicable a y(1), y(2) e y(3)

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de un carbonato de dialquilo y un alkanodiol, que comprende:
 - 5 (a) hacer reaccionar un carbonato de alquíleno y un alanol para obtener una mezcla de productos que contiene carbonato de alquíleno no convertido, alanol no convertido, carbonato de dialquilo, alkanodiol y una impureza de éter alanol;
 - 10 (b) separar carbonato de alquíleno no convertido y alkanodiol de la mezcla de productos para obtener una corriente superior que contiene alanol no convertido, carbonato de dialquilo y la impureza de éter alanol;
 - 15 (c) recuperar el alkanodiol;
 - (d) separar alanol no convertido de la corriente superior obtenida en la etapa (b) para obtener una corriente inferior que contiene carbonato de dialquilo y la impureza de éter alanol; y
 - 20 (e) someter la corriente inferior obtenida en la etapa (d) a destilación extractiva usando un disolvente de extracción para obtener una corriente superior que comprende carbonato de dialquilo y una corriente inferior que comprende el disolvente de extracción y la impureza de éter alanol, en donde el disolvente de extracción es un compuesto orgánico que contiene uno o más grupos hidroxilo y uno o más restos éster y/o restos éter; y
 - 25 (f) retirar la impureza de éter alanol de la corriente inferior obtenida en la etapa (e) y recircular el disolvente de extracción a la etapa (e).
2. Proceso según la reivindicación 1, en donde el carbonato de alquíleno es un carbonato de alquíleno C₂-C₆, adecuadamente un carbonato de alquíleno C₂-C₄, más adecuadamente un carbonato de alquíleno C₂-C₃, y el alanol es un alanol C₁-C₄, adecuadamente un alanol C₁-C₃, más adecuadamente un alanol C₂-C₃.
- 30 3. Proceso según la reivindicación 2, en donde el carbonato de alquíleno es carbonato de etíleno o carbonato de propileno, el alanol es etanol y el carbonato de dialquilo es carbonato de dietilo.
4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el disolvente de extracción es un éster de fórmula R₁X(C=O)OR₂ en donde X está ausente o es un átomo de oxígeno y en donde R₁ y R₂ comprenden un total de 2 a 20 átomos de carbono y contienen un total de uno o más grupos hidroxilo.
- 35 5. Proceso según la reivindicación 4, en donde el éster de fórmula R₁X(C=O)OR₂ es:

40 un éster en donde X está ausente que se origina al hacer reaccionar un alanol de fórmula R₂OH que contiene 2 o más grupos hidroxilo con un ácido carboxílico de fórmula R₁(C=O)OH, en donde al menos uno de los grupos hidroxilo del alanol no está esterificado y en donde al menos uno de los grupos hidroxilo del alanol está esterificado; o

45 un éster en donde X está ausente y R₁ contiene uno o más grupos hidroxilo que se origina al hacer reaccionar un alanol de fórmula R₂OH que contiene 1 o más grupos hidroxilo con un ácido carboxílico de fórmula R₁(C=O)OH en donde R₁ contiene uno o más grupos hidroxilo; o

50 un carbonato de alquíleno en donde X es un átomo de oxígeno y R₁ y R₂ están conectados para formar un anillo, preferiblemente un carbonato de glicerol, lo más preferiblemente 1,2-carbonato de glicerol; o

55 un carbonato en donde X es un átomo de oxígeno y R₁ y R₂ no están conectados para formar un anillo.
6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el disolvente de extracción es un éster de fórmula R₄-O-R₅ en donde R₄ y R₅ comprenden un total de 2 a 20 átomos de carbono y contienen un total de uno o más grupos hidroxilo.
7. Proceso según la reivindicación 6, en donde el éster de fórmula R₄-O-R₅ es:

60 un polialquilenglicol en donde R₄ y R₅ contienen un total de dos grupos hidroxilo; o

un éter de un alanol de fórmula R₄OH que contiene 2 o más grupos hidroxilo, en donde al menos uno de los grupos hidroxilo del alanol no está esterificado y en donde al menos uno de los grupos hidroxilo del alanol está esterificado, y un alanol de fórmula R₅OH que contiene 1 o más grupos hidroxilo; o

65 un acetal o un cetal.

8. Proceso para retirar una impureza de éter alanol de una corriente que contiene un carbonato de dialquilo y la impureza de éter alanol, que comprende:
 - 5 (e) someter la corriente que contiene un carbonato de dialquilo y la impureza de éter alanol a destilación extractiva usando un disolvente de extracción para obtener una corriente superior que comprende carbonato de dialquilo y una corriente inferior que comprende el disolvente de extracción y la impureza de éter alanol, en donde el disolvente de extracción es un compuesto orgánico que contiene uno o más grupos hidroxilo y uno o más restos éster y/o restos éter; y
 - 10 (f) retirar la impureza de éter alanol de la corriente inferior obtenida en la etapa (e) y recircular el disolvente de extracción a la etapa (e).
9. Proceso para preparar un carbonato de diarilo, que comprende retirar una impureza de éter alanol de una corriente que contiene un carbonato de dialquilo y la impureza de éter alanol según el proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y a continuación poner en contacto, en presencia de un catalizador de transesterificación, un alcohol arílico con la corriente que contiene el carbonato de dialquilo.

Fig. 1

