



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 355 212**

51 Int. Cl.:

C07C 29/09 (2006.01)

C07C 29/128 (2006.01)

B01J 23/06 (2006.01)

C07C 31/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03753589 .5**

96 Fecha de presentación : **11.09.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1537063**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.06.2005**

54 Título: **Conversión catalítica de un carbonato orgánico.**

30 Prioridad: **12.09.2002 EP 02256347**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.03.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.03.2011

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

72 Inventor/es: **De Jonge, Johannes Petrus y
Lange, Jean-Paul**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 355 212 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

La presente invención se refiere a un método para convertir catalíticamente un carbonato orgánico, usando un catalizador de cinc soportado y al uso de un catalizador de cinc soportado en tal método de conversión catalítico.

5 El documento JP-A-02188541 se refiere a convertir carbonato de propileno con agua en presencia de un ácido de Lewis tal como cloruro de cinc y una base orgánica que contiene nitrógeno.

El documento JP-A-6239806 se refiere a un método para trans-esterificar catalíticamente un carbonato de alquileño con alcohol en presencia de un catalizador de óxido de cinc en forma de partículas.

La presente invención tiene por objeto proporcionar un método para convertir catalíticamente un carbonato orgánico, que tiene una mejor tasa de conversión y un mejor rendimiento.

10 Por consiguiente, la invención proporciona un método para convertir catalíticamente un carbonato orgánico en el correspondiente diol, en el que el carbonato orgánico se pone en contacto con alcohol y/o agua en presencia de un catalizador de cinc soportado.

15 La invención se basa en el entendimiento de que mediante el uso de un catalizador que tiene cinc en forma soportada se mejoran la tasa de conversión y el rendimiento, aunque este catalizador de cinc soportado puede ser usado en una alcoholisis (reacción con alcohol) o hidrólisis (reacción con agua) o en una hidrólisis y alcoholisis combinada.

20 El catalizador de cinc soportado es un catalizador, en el que las partículas de cinc reactivas (durante la reacción presumiblemente en forma de partículas de ZnO) se mantienen aparte gracias al soporte. El soporte puede por lo tanto consistir en un material sobre el cual se depositan las partículas de cinc. También puede consistir en un aditivo que se incorpora entre las partículas de cinc. Preferiblemente, el cinc del presente catalizador está en forma de óxido de cinc y/o hidróxido de cinc.

25 El catalizador de cinc soportado se puede representar mediante la fórmula Zn/M_xA_y , en la que M es un metal (tal como Cr, Cu) y A es un no metal (tal como C, O, S o un haluro) y x e y pueden ser independientemente 0-3. El soporte puede comprender un material que es esencialmente inerte en la reacción de conversión catalítica o puede ser activo en la reacción de conversión catalítica. Ejemplos de materiales de soporte esencialmente inertes son SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 y C. Ejemplos de materiales de soporte reactivos son Al_2O_3 y MgO. El cinc también puede estar soportado en forma de rejilla (metálica) con otros materiales en forma de rejilla reactivos y/o inertes. Además, el catalizador de cinc soportado de acuerdo con la invención puede comprender aditivos adicionales inertes o activos, tales como Cu (CuO).

30 Si el catalizador de cinc soportado comprende un material de soporte, se prefiere producir el catalizador de cinc soportado por impregnación con una sal de cinc a partir de una disolución o a partir de un material fundido. Tal procedimiento de impregnación da como resultado un catalizador de cinc soportado que tiene una elevada actividad catalítica. Sin embargo, se pueden adoptar otras metodologías para depositar cinc sobre un soporte. Estas incluyen por ejemplo la precipitación de una sal de cinc o la deposición en fase gaseosa o líquida de especies de cinc metálicas u organometálicas. Cuando la impregnación se lleva a cabo empleando una disolución de una sal de cinc, esto da como resultado un catalizador de cinc soportado que tiene la mejor capacidad catalizadora.

35 El catalizador de cinc soportado también se puede preparar insertando componentes entre las partículas de cinc, p. ej. mediante coprecipitación o coamasado de una sal de cinc con la sal de otro metal tal como cromo.

40 Para obtener un catalizador de cinc soportado que tiene estabilidad a largo plazo y una baja tasa de filtrado (pérdida de metal por kg de producto líquido producido), se prefiere someter el catalizador de cinc soportado a calcinación a temperaturas de 200-800°C, preferiblemente de 300-700°C, más preferiblemente de 400-600°C.

45 El carbonato adecuado para usar en el método de conversión catalítica según la invención puede ser carbonato de dialquilo (C_1-C_8), en el que los grupos alquilo (lineales, ramificados y/o cíclicos) pueden ser iguales o diferentes, tales como metilo, etilo, propilo y ciclohexilo; carbonatos de diarilo (C_5-C_9), en los que los grupos arilo pueden ser iguales o diferentes, tales como carbonatos de fenilo o alquilo (C_1-C_8) arilo (C_5-C_9), en los que los grupos alquilo y arilo se definen anteriormente; y mezclas de los mismos. Los grupos alquilo y/o arilo pueden estar unidos entre sí para formar un carbonato cíclico tal como los 1,2-carbonatos (carbonato de alquileño) de etileno, propileno, butadieno, ciclohexeno y estireno, los 1,3-carbonatos de 1,3-propenodiol y 1,3-butanodiol, el 1,4-carbonato de 1,4-butanodiol. Como carbonatos de alquileño se prefieren carbonato de etileno y carbonato de propileno.

50 Se hace notar que el grupo alquilo se puede sustituir con un grupo arilo (C_5-C_9) (grupo aril alquilo) o un grupo alquileño (C_2-C_{10}) (grupo alquilen alquilo). El grupo arilo se puede sustituir con un grupo alquilo (C_1-C_8) (grupo alquilarilo) o un grupo alquileño (C_2-C_{10}) (grupo alquilen arilo). El grupo alquileño se puede sustituir con un grupo alquilo (C_1-C_8) (grupo alquil alquileño) o un grupo arilo (C_5-C_9) (grupo aril alquileño). Los sustituyentes se pueden ejemplificar como se menciona anteriormente.

El alcohol puede ser un alcohol aromático y/o alifático. El alcohol puede ser monohidroxilado o polihidroxilado. El alcohol alifático comprende al menos un grupo alquilo (C_1-C_{30}) que puede ser lineal, ramificado y/o cíclico. El alcohol alifático puede ser saturado o insaturado en donde el alcohol alifático es saturado o insaturado. Se prefieren los alquil(C_1-C_{10})alcoholes, más preferiblemente alquil(C_1-C_5)alcoholes o combinaciones de los mismos. Los preferidos son metanol y etanol. Ejemplos de alcoholes polihidroxilados son dioles tales como glicol.

Un ejemplo de un alcohol C_5-C_9 aromático es fenol.

El material de soporte puede tener una forma previa. Esta forma puede ser globular, circular, cilíndrica y/o cualquier forma deseada o arbitraria, moldeada obtenida por presión o extruida, incluyendo formas monolíticas o incluso un polvo con un tamaño de partículas promedio adecuado para llevar a cabo la reacción, tal como mayor que aproximadamente 100 mm.

Si el método de acuerdo con la invención comprende una conversión catalítica por hidrólisis y alcoholisis combinada, entonces generalmente la relación molar entre agua y alcohol está entre 1:1 y 1:100, preferiblemente entre 1:5 y 1:20.

Aunque el método para convertir catalíticamente es adecuado para la conversión de cualquier carbonato de dialquilo, se prefiere usar como carbonato de dialquilo un carbonato de alquilenos tal como carbonato de etileno y carbonato de propileno. Los carbonatos de etileno y propileno son los más preferidos. En la alcoholisis se prefiere el uso de metanol. La hidrólisis y alcoholisis combinada en la conversión catalítica según el método de la invención da como resultado la flexibilidad en la producción de los correspondientes dioles y carbonato de dialquilo juntos (alcoholisis) o a una producción dirigida predominante o únicamente al diol con la formación simultánea y liberación de dióxido de carbono.

El método y uso del catalizador de acuerdo con la invención se aclarará adicionalmente haciendo referencia a los siguientes ejemplos, que se proporcionan con fines ilustrativos y a los que no se considera que se limita la invención.

Ejemplo 1

Preparación del catalizador

Los catalizadores Zn/M_xO_y se prepararon mediante una impregnación incipiente en húmedo de SiO_2 (56 m^2/g), Al_2O_3 (287 m^2/g) o MgO estabilizado con Al (53 m^2/g) con una disolución acuosa de nitrato de cinc hasta una carga de cinc del 10% en peso. Después se secaron las partículas a 120°C, se calcinaron durante 2 horas a una temperatura de 450°C y se trituraron hasta una fracción de malla 30-80.

Los catalizadores $Zn.Cr_2O_3$ (Engelhard Zn-0312-T1/4) y $CuZn.Al_2O_3$ (Katalco 83-3M) eran catalizadores comerciales, que presumiblemente se preparan mediante el método convencional de coamasado y coprecipitación (véase p. ej. A.B. Stiles en 'Catalyst Manufacture: laboratory and commercial preparations' Dekker Inc. (1983)).

El ensayo catalítico se llevó a cabo en una unidad que se denomina "6 tubular nanoflow unit". Esta unidad tiene 6 reactores de cuarzo con un diámetro interno de 3 mm. Cada reactor se cargó con 0,15 gramos de catalizador (0,2-0,6 mm de diámetro) que se diluyó en 0,45 gramos de SiC (0,05 mm de diámetro). Se colocaron 0,45 g de SiC en la parte superior de este lecho y se usaron como alimentación del precalentador.

Una vez cargados, los catalizadores se secaron in situ con un flujo de N_2 a 120°C y presión atmosférica durante 1 hora. Después los reactores se presurizaron a 25 bar y se alimentó el reactor con una mezcla de metanol y carbonato de propeno 4:1 molar con un caudal de 5 g/(g cat * h), junto con un flujo de N_2 de 1,7 nL/(g cat * h).

Después de un periodo inicial de 20 horas a 120°C, se hicieron funcionar los reactores durante 24 h, durante las cuales los productos líquidos se condensaron continuamente para el análisis fuera de línea del producto. Después se elevó la temperatura del reactor a 160°C durante 16 horas para simular una mayor desactivación y filtrado del metal.

Resultados de la metanolisis

Tabla 1 Comportamiento de los catalizadores de cinc soportados y los catalizadores de referencia en la metanolisis de PC (120°C, 25 bar, WHSV= 5 g/g/h con MeOH:PC en relación molar de 4:1)

Catalizador	T _{calc} °C	Convers. de MeOH ^a	PC ^b	Rendimiento de DMC ^a	MPG ^b	extremos ligeros ^b	MPC ^b	DMC:MPG ^c	Filtrado ^d
Zn.Cr ₂ O ₃	-	12,0	16,9	7,2	15,2	0,1	1,7	0,95	0,5
CuZn.Al ₂ O ₃	-	11,4	16,5	7,6	14,6	0,2	0,0	1,04	-
Zn/SiO ₂ al 10%	120	18,6	28,3	12,4	26,9	0,2	0,0	0,93	-
Zn/SiO ₂ al 10%	120	20,3	31,8	12,1	28,8	0,1	3,0	0,84	2,7
Zn/SiO ₂ al 10%	450	9,8	14,1	4,8	10,3	0,0	3,8	0,93	0,15
Zn/Al ₂ O ₃ al 10%	120	5,1	7,5	1,8	3,7	0,0	3,7	0,95	1,8
Zn/Al ₂ O ₃ al 10%	450	6,6	8,9	3,0	6,0	0,0	2,8	1,00	0,1

^a expresado en % en moles basado en metanol; ^b expresado en % en moles basado en PC;

^c expresado en mol:mol; ^d mg de metal por kg de producto líquido

PC = carbonato de propileno;

DMC = carbonato de dimetileno;

MPG = monopropilen glicol;

MPC = carbonato de metil-propanolilo.

5 Los ejemplos presentados en la Tabla 1 muestran claramente la actividad catalítica de los catalizadores preparados por impregnación de SiO₂, Al₂O₃ o MgO estabilizado con Al con una disolución de nitrato de cinc. Estos catalizadores tienen mejor comportamiento que los catalizadores preparados por impregnación de SiO₂ con una disolución de nitrato de Mg, que proporcionaron DMC y MPG con rendimientos de 1,2 y 1,5 % en moles, respectivamente, en condiciones similares.

10 Todavía se logran mejores comportamientos catalíticos con materiales basados en cinc que combinan una elevada superficie específica y un elevado contenido de cinc. Este es el caso de los catalizadores Zn.Cr₂O₃ (59% en peso de Zn y 130 m²/g) y CuZn.Al₂O₃ (22% en peso de Zn y 56 m²/g). Estos materiales ricos en cinc de elevada superficie específica muestran una actividad catalítica que es comparable con la del MgO estabilizado con Al.

15 Además, la Tabla 1 muestra que la calcinación de los precursores del catalizador basado en cinc a elevada temperatura, p. ej. 400-600°C, es favorable para su estabilidad a largo plazo. Reduce la tasa de filtrado de los componentes de cinc.

Resultados de la hidrólisis

20 También se ha llevado a cabo un experimento de hidrólisis de PC con el catalizador Zn.Cr₂O₃. Las condiciones de operación fueron 100°C, 25 bar y una alimentación que consistía en una mezcla PC:agua con relación molar 3:1 introducida a la velocidad espacial más alta WHSV=5 g/g/h y un flujo de N₂ de 2,1 g/g/h. En estas condiciones, el catalizador Zn.Cr₂O₃ permitía un rendimiento de MPG de 15,4% en moles sin formación de productos secundarios en cantidades detectables. En condiciones en que se favorece el envejecimiento a 160°C, la tasa de filtrado de las especies de cinc era de ~0,05 mg Zn/kg producto líquido. Por comparación, un experimento en blanco que se llevó a cabo con un lecho de SiC tuvo un rendimiento de MPG de 0,2 % en moles sólo en estas condiciones.

REIVINDICACIONES

1. Método para convertir catalíticamente un carbonato orgánico en el correspondiente alcohol, en el que el carbonato orgánico se pone en contacto con alcohol y/o agua en presencia de catalizador de cinc soportado, en el que las partículas de cinc reactivas se mantienen aparte gracias al soporte.
- 5 2. Método según la reivindicación 1, en el que el catalizador de cinc soportado comprende un material de soporte que se selecciona del grupo que comprende SiO₂, Al₂O₃, MgO, TiO₂, ZrO₂, Cr₂O₃, C y mezclas de los mismos.
3. Método según la reivindicación 2, en el que el catalizador de cinc soportado se forma impregnando el material de soporte con una sal de cinc o una especie de cinc metálico o una especie de cinc organometálico.
- 10 4. Método según la reivindicación 2, en el que el catalizador de cinc soportado se forma por coamasado o coprecipitación de una sal de cinc con la sal de otro metal.
5. Método según las reivindicaciones 1-4, en el que el catalizador de cinc soportado se calcina a una temperatura de 200-800°C, preferiblemente de 300-700°C, más preferiblemente de 400-600°C.
6. Método según las reivindicaciones 1-5, en el que el alcohol se selecciona de alcohol C₅-C₉ aromático y/o alcohol C₁-C₃₀ alifático.
- 15 7. Método según la reivindicación 6, en el que el alcohol aromático es fenol.
8. Método según la reivindicación 6, en el que el alcohol alifático es alquilalcohol C₁-C₁₀ saturado o insaturado, preferiblemente alquil C₁-C₅ alcohol o combinaciones de los mismos.
- 20 9. Método según las reivindicaciones 1-8, en el que el carbonato orgánico es un carbonato de dialquilo C₁-C₈, carbonato de diarilo C₅-C₉, carbonato de alquilo C₁-C₈ arilo C₅-C₉, en donde los grupos alquilo y/o arilo pueden estar unidos entre sí tal como en un carbonato de alquileno.
10. Uso de un catalizador de cinc soportado como se define en la reivindicación 1, para la alcoholisis de un carbonato orgánico.
11. Uso de un catalizador de cinc soportado como se define en la reivindicación 1, para la hidrólisis de un carbonato orgánico.
12. Uso de un catalizador de cinc soportado como se define en la reivindicación 1, para la alcoholisis e hidrólisis combinada de un carbonato orgánico.