

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 953 947**

51 Int. Cl.:

C07C 68/04 (2006.01)

C07C 69/96 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.08.2020** **PCT/EP2020/072124**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.03.2021** **WO21037516**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2020** **E 20749916 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2023** **EP 4021883**

54 Título: **Proceso de producción de carbonato orgánico**

30 Prioridad:

30.08.2019 EP 19194630

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

17.11.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FISCHER, KAI JÜRGEN;
VAN DER HEIDE, EVERT;
VAN DE HAAR, PETER;
ONWUSOGH, UDEOGU CHIJOKE y
NENU, NICOLETA CRISTINA**

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 953 947 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 de producción de carbonato orgánico

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para preparar un carbonato orgánico.

Antecedentes de la invención

10 Los carbonatos orgánicos, tales como los carbonatos de dialquilo, los carbonatos de diarilo y los carbonatos de alquileo, tienen amplia aplicación en la industria química. Los carbonatos orgánicos están comenzando a ser utilizados ampliamente como disolventes debido a su baja toxicidad, como monómeros para la preparación de polímeros y para varios otros usos. El uso de carbonatos como monómeros para formar polímeros puede expandirse, lo que lleva a un gran aumento de su demanda en el mercado mundial. Los carbonatos orgánicos son precursores importantes para la producción de policarbonatos, poliésteres, poliuretanos y poliamidas. Además, los carbonatos orgánicos pueden utilizarse como aditivos o disolventes de oxigenado o agentes de fijación o componentes de alta permitividad para baterías de litio o productos intermedios para la purificación química de alcoholes o para uso médico o cosmético.

20 Como la actual tecnología sintética convencional se caracteriza por el uso de fosgeno como componente básico, que está prohibido en varios países, el desarrollo de nuevas metodologías sintéticas para producir carbonatos orgánicos está recibiendo mucha atención en todo el mundo. La síntesis exenta de fosgeno de carbonatos orgánicos, tales como el carbonato de dimetilo (DMC) y el carbonato de dietilo (DEC), está atrayendo mucha atención. Hay necesidad continua de desarrollar procesos mejorados de producción de carbonato orgánico. Es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso de producción de carbonato orgánico que sea técnicamente ventajoso, eficiente y asequible.

25 En TW201100376 se describe un proceso para la preparación de carbonato de dimetilo mediante la reacción de metanol y dióxido de carbono. En el proceso de TW201100376, dicha reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador de esterificación y de un combustible hidrófobo, seguido de la separación de dicho combustible hidrófobo y del agua producida por la reacción. Según TW201100376, esta es una reacción de extracción en fase líquida-líquida en donde hay una fase acuosa y una fase de disolvente extractor (es decir, combustible hidrófobo). El disolvente extractor de combustible hidrófobo se emplea para extraer el carbonato de dimetilo así producido, que se disuelve en el combustible hidrófobo. Según TW201100376, el combustible hidrófobo puede incluir gasolina cruda, gasolina, propano, butano y pentano.

35 Resumen de la invención

Sorprendentemente se vio que el proceso de producción de carbonato orgánico anteriormente mencionado puede proporcionarse como un proceso en donde se pone dióxido de carbono en contacto con un alcohol en presencia de agua y un catalizador en una zona de reacción, dando lugar a la producción del carbonato orgánico, y en donde el carbonato orgánico se retira continuamente de la zona de reacción.

40 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso para preparar un carbonato orgánico, que comprende poner dióxido de carbono en contacto con un alcohol en presencia de agua y un catalizador en una zona de reacción, dando lugar a la producción del carbonato orgánico, en donde el carbonato orgánico se retira continuamente de la zona de reacción, y en donde la zona de reacción forma parte de una columna de destilación y el carbonato orgánico se retira continuamente de la columna de destilación.

45 Se conoce la producción de carbonatos orgánicos al hacer reaccionar un alcohol con dióxido de carbono en presencia de un catalizador, produciéndose de este modo el carbonato orgánico y agua. El apartado 3.2 del capítulo 7, titulado "Conversion of CO₂ to Valuable Chemicals: Organic Carbonate as Green Candidates for the Replacement of Noxious Reactants", de T. Tabanelli y col., en "Studies in Surface Science and Catalysis", volumen 178, 2019, Elsevier B.V., incluye una revisión bibliográfica de este tipo de reacción. En dicha revisión, se reconoce que la reacción de condensación directa de CO₂ con alcoholes y dioles adolece de varios cuellos de botella asociados a un equilibrio termodinámico que es desfavorable para dicha reacción. En dicha revisión, se menciona que la retirada continua de agua del medio de reacción desplazaría el equilibrio desfavorable hacia los productos. Según dicha revisión, la solución consiste en utilizar un agente deshidratante eficaz. Sin embargo, la retirada continua del producto de carbonato orgánico, como se requiere en la presente invención, no se describe ni sugiere en dicha revisión.

60 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra una realización de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

65 Aunque el proceso de la presente invención y las corrientes o composiciones utilizadas en dicho proceso puedan describirse en términos de "que comprende", "que contiene" o "que incluye" uno o más diversos componentes y

etapas descritos, respectivamente, también pueden “consistir básicamente en” o “consistir en” dichos uno o más componentes y etapas descritos, respectivamente.

5 En el contexto de la presente invención, en un caso donde una corriente o composición comprenda 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.

10 En los ejemplos e ilustraciones dados y mencionadas más adelante, se seleccionan las localizaciones de las distintas corrientes de suministro a, y de, las corrientes de producto procedentes de las columnas de destilación que los componentes se dirijan a donde sean necesarios por sus volatilidades relativas. Esto significa que distintos reactivos de alcohol y diferentes productos de carbonato orgánico pueden traducirse en distintas localizaciones de suministro para impulsar los procesos químicos y de separación.

15 En la presente invención, se pone en contacto dióxido de carbono con un alcohol en presencia de agua y de un catalizador en una zona de reacción, produciendo de este modo un carbonato orgánico. La reacción general se ilustra a continuación con referencia al carbonato de dimetilo como el carbonato orgánico buscado:



Tal carboxilación de alcoholes tiene limitaciones debido a la termodinámica. Tiene un equilibrio desfavorable para los productos carbonato orgánico y agua. Sin embargo, como en la presente invención el carbonato orgánico se retira continuamente de la zona de reacción, el equilibrio termodinámico se desplaza de forma ventajosa hacia los productos. 25 Además, en la presente invención, además de un catalizador debe haber presente agua, agua que puede suministrarse como se describe más adelante. Por lo tanto, en la presente invención no se emplean agentes deshidratantes, tales como tamices moleculares o sulfato de sodio o de magnesio, a diferencia de la bibliografía mencionada anteriormente.

30 Además, de forma ventajosa, la presente invención permite la síntesis directa de carbonatos orgánicos partiendo de dióxido de carbono (tomado, p. ej., del gas de combustión) y, por ejemplo, (bio)etanol, que podría provenir de corrientes de fermentación y de suministro de alcohol, que normalmente contienen agua. Como de todos modos en la presente invención se necesita agua, De forma ventajosa, dicha agua no tiene que separarse del alcohol antes de usarse en la presente invención.

35 Por tanto, en la presente invención, el carbonato orgánico se retira continuamente de la zona de reacción. El presente proceso es, preferiblemente, un proceso continuo. En el presente proceso, tal retirada continua del carbonato orgánico se logra realizando la reacción en una columna de destilación. En la presente memoria descriptiva, “columna de destilación” se refiere a una columna en donde se realiza una destilación, siendo dicha destilación un proceso de separación de los componentes de una mezcla líquida de componentes utilizando una ebullición y una condensación selectivas, en donde parte del líquido condensado puede o no reciclarse (reflujo) a la columna. 40

De este modo, de forma ventajosa, la producción y la separación del carbonato orgánico se llevan a cabo simultáneamente en una columna de destilación, desplazando también de este modo el equilibrio termodinámico hacia 45 los productos, dando lugar a la producción de más carbonato orgánico. En el presente proceso, la zona de reacción forma parte de una columna de destilación, y el carbonato orgánico se retira continuamente de la columna de destilación. Tal columna de destilación se denomina también “columna de destilación reactiva”.

En la presente invención se prefiere que se suministren dióxido de carbono, alcohol y agua a la zona de reacción. Pueden suministrarse por separado y/o juntos. Por ejemplo, el alcohol y el agua pueden suministrarse juntos a la zona de reacción. La cantidad de agua suministrada a la zona de reacción, que está basada en la cantidad total de agua y de alcohol suministrada a la zona de reacción, puede ser de 1 a 99 % en peso, preferiblemente, de 5 a 95 % en peso, más preferiblemente, de 10 a 80 % en peso, con máxima preferencia, de 20 a 50 % en peso. La presencia de agua en el presente proceso puede tener varias ventajas. En primer lugar, el agua es un medio de reacción polar adecuado 50 para la reacción prevista, en donde puede disolverse dióxido de carbono, como se describe con más detalle más adelante. En segundo lugar, el agua puede resultar útil en cualquier purificación adicional de una corriente que comprenda dióxido de carbono, agua, alcohol y carbonato orgánico, como se describe con más detalle más adelante. En tercer lugar, puede necesitarse agua para activar y estabilizar un catalizador empleado en el presente proceso, como se describe con más detalle más adelante. 55

60 Se prefiere que se suministre dióxido de carbono a la zona de reacción en una cantidad tal que la fase líquida acuosa presente en la zona de reacción se sature con dióxido de carbono disuelto. Tal dióxido de carbono disuelto también puede denominarse dióxido de carbono “líquido”.

65 En la presente invención, se prefiere poner dióxido de carbono en contacto con un alcohol en presencia de agua y de un catalizador en una zona de reacción de una primera columna de destilación, dando lugar a una mezcla que

comprende dióxido de carbono, agua, alcohol y carbonato orgánico, en donde el carbonato orgánico se retira continuamente de la primera columna de destilación en una corriente inferior procedente de la primera columna de destilación y en donde la corriente superior procedente de la primera columna de destilación comprende dióxido de carbono, agua, alcohol y, opcionalmente, carbonato orgánico. El carbonato orgánico puede estar presente en dicha corriente superior porque puede formar un azeótropo con agua. Por ejemplo, se sabe que los carbonatos de dialquilo forman un azeótropo con el agua, mientras que los carbonatos de alquileo no lo hacen. Por lo tanto, en caso de que el carbonato orgánico sea un carbonato de dialquilo, acabará tanto en la corriente inferior como en la corriente superior.

En la presente memoria descriptiva, por “corriente superior” o “corriente inferior” de una columna, se hace referencia a una corriente que sale de la columna en una posición, que está entre 0 % y 30 %, más adecuadamente, entre 0 % y 20 %, aún más adecuadamente, entre 0 % y 10 %, con respecto a la longitud total de columna tomada desde la parte superior de la columna o la parte inferior de la columna, respectivamente.

Se prefiere que suministrar agua reciente a la primera columna de destilación en una posición que esté por encima de la posición en la que se suministra alcohol reciente, preferiblemente en una posición que esté en, o por encima de, la parte superior de la zona de reacción. Además, se prefiere que se suministre alcohol reciente a la primera columna de destilación en una posición que esté por debajo de la posición en la que se suministra agua dulce, preferiblemente en una posición que esté en, o por debajo de, la parte inferior de la zona de reacción. Dicha zona de reacción puede ser una zona dentro de la primera columna de destilación que comprenda un envase que contenga un catalizador heterogéneo, por ejemplo, un envase estructurado. Por agua o alcohol “reciente” se hace referencia a agua o alcohol no reciclado. De forma alternativa o adicional, pueden suministrarse conjuntamente agua y alcohol reciente como parte de una corriente de alcohol acuoso, preferiblemente, en una posición que esté en o por debajo de la parte inferior de la zona de reacción. Además, se prefiere que se suministre dióxido de carbono en una posición que esté por debajo de la posición en la que se suministra alcohol reciente. Conjuntamente con el dióxido de carbono puede suministrarse un gas inerte, tal como nitrógeno. Además, puede suministrarse dióxido de carbono conjuntamente con agua. De forma ventajosa, no es necesario retirar el agua de las corrientes de suministro que comprendan tanto dióxido de carbono como agua, ya que en el presente proceso se necesita agua, para, entre otras cosas, disolver el dióxido de carbono, como se ha descrito anteriormente. En la presente invención, puede suministrarse una corriente que comprenda de un 5 a un 100 % en peso de dióxido de carbono, comprendiendo el equilibrio un gas inerte y/o agua.

En caso de que la anteriormente mencionada corriente superior procedente de la primera columna de destilación comprenda dióxido de carbono, agua, alcohol y carbonato orgánico, se prefiere que dicha corriente superior se condense al menos parcialmente y se separe en una corriente de gas que comprenda dióxido de carbono, una primera corriente líquida que comprenda carbonato orgánico y alcohol y una segunda corriente líquida que comprenda alcohol y agua. Esta última separación puede realizarse utilizando un decantador. La corriente separada que comprende dióxido de carbono puede retirarse del proceso o reciclarse a la primera columna de destilación. La corriente separada que comprende carbonato orgánico y alcohol puede reciclarse a la primera columna de destilación para que pueda recuperarse más carbonato orgánico y pueda reciclarse alcohol a la zona de reacción. Se prefiere que dicha corriente se suministre a la primera columna de destilación en una posición que esté por debajo de la parte inferior de la zona de reacción y por debajo de la posición en la que se suministra alcohol reciente. La corriente separada que comprende alcohol y agua puede suministrarse a una segunda columna de destilación en la que se realice una separación en una corriente que comprenda alcohol y una corriente que comprenda agua. La corriente separada que comprende alcohol procedente de la segunda columna de destilación puede reciclarse a la primera columna de destilación. Dicha corriente puede suministrarse por separado o suministrarse conjuntamente con alcohol reciente a la primera columna de destilación. La corriente separada que comprende agua procedente de la segunda columna de destilación puede retirarse del proceso.

Preferiblemente, la temperatura en la zona de reacción es de 50 a 200 °C, más preferiblemente, de 60 a 160 °C, con máxima preferencia, de 70 a 140 °C. Además, preferiblemente, la presión en la zona de reacción es de 5 mbar a 10 bar, más preferiblemente, de 10 mbar a 5 bar. La presión puede seleccionarse y ajustarse para que se alcance la temperatura de ebullición deseada en la zona de reacción.

En la presente invención, el alcohol puede ser un alcohol C₅-C₉ aromático y/o un alcohol C₁-C₃₀ alifático. El alcohol C₅-C₉ aromático puede ser fenol. Preferiblemente, en la presente invención, el alcohol es un alcohol C₁-C₃₀ alifático. Preferiblemente, el alcohol C₁-C₃₀ alifático tiene de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente, de 1 a 5 átomos de carbono, con máxima preferencia, de 1 a 3 átomos de carbono. Además, preferiblemente, el alcohol C₁-C₃₀ alifático se selecciona de entre metanol, etanol e isopropanol, más preferiblemente, entre metanol y etanol, con máxima preferencia, etanol.

Además, en la presente invención, el alcohol puede contener un grupo hidroxilo (alcohol monohídrico) o dos o más grupos hidroxilo (alcohol polihídrico). En el caso de un alcohol monohídrico, se forma un carbonato orgánico lineal, que puede ser un carbonato de dialquilo (en caso de que el alcohol de partida sea alifático) o un carbonato de diarilo (en caso de que el alcohol de partida sea aromático). En el caso de un alcohol polihídrico, dos de los grupos hidroxilo, especialmente dos grupos hidroxilo separados entre sí por 2 o 3 átomos de carbono, pueden reaccionar con dióxido de carbono para formar un carbonato orgánico cíclico. Un ejemplo de dicho alcohol polihídrico es un monoalquilenglicol, por ejemplo, monoetilenglicol o monopropilenglicol, que, cuando se hace reaccionar con dióxido de carbono, da lugar a la formación de un carbonato de alquileo, por ejemplo, carbonato de etileno o carbonato de

propileno. Otro ejemplo de tal alcohol polihídrico es el glicerol, que, cuando se hace reaccionar con dióxido de carbono, da lugar a la formación de un carbonato de glicerol.

Como se ha mencionado anteriormente, en el presente proceso pueden suministrarse tanto un alcohol C₅-C₉ aromático como un alcohol C₁-C₃₀ alifático. Esto presenta la ventaja de que pueden formarse carbonatos de alquilarilo, que pueden dismutarse en un carbonato de dialquilo y un carbonato de diarilo. Por ejemplo, en un caso en donde el presente proceso utilice una mezcla de metanol y fenol, puede formarse carbonato de dimetilo y carbonato de metil fenilo. La dismutación del carbonato de metil fenilo tendría entonces como resultado carbonato de difenilo y un carbonato de dimetilo adicional.

En la presente invención debe utilizarse un catalizador. Puede utilizarse cualquier catalizador que catalice la formación de carbonato orgánico a partir de dióxido de carbono y alcohol.

Se prefiere que el catalizador sea un catalizador ácido. Además, puede preferirse que el catalizador sea un catalizador básico. De forma general, puede utilizarse un catalizador que tenga propiedades ácidas y básicas. Por tanto, en la presente invención, el catalizador puede ser ácido o básico o puede tener propiedades ácidas y básicas. Además, preferiblemente, el catalizador es un catalizador heterogéneo. Además, preferiblemente, dicho catalizador heterogéneo es un catalizador inmovilizado, lo que conlleva que no puede abandonar la zona de reacción. La inmovilización de un catalizador heterogéneo puede lograrse, por ejemplo, incorporando el catalizador en un envase en la zona de reacción.

El catalizador ácido mencionado anteriormente puede ser una resina ácida, en particular, una resina ácida de intercambio iónico. Dicha resina ácida puede ser cualquier resina ácida que pueda protonar agua y/o alcohol presentes en el presente proceso. El protón de la funcionalidad ácida de dicha resina ácida puede activar de forma ventajosa el alcohol para que experimente la reacción deseada. En caso de que se utilice tal resina ácida, puede utilizarse de forma ventajosa agua, como está presente en el presente proceso, tanto en la activación como en la estabilización de tal resina ácida, porque una resina ácida puede hincharse sustancialmente cuando entre en contacto con agua. Si se seca, la matriz polimérica portadora puede volverse quebradiza, y cualquier trozo que se rompa puede salir de la caja en la que se mantiene en la zona de reacción con un envase. Esto conlleva tanto estabilizar como activar la resina ácida catalítica. Además, el agua también mantiene los poros de la resina abiertos y la funcionalidad ácida accesible.

Un ejemplo adecuado de resina ácida es una resina ácida basada en poliestireno sulfonado. Esta resina ácida contiene grupos ácido sulfónico (-SO₃H). Tal resina ácida puede ser macrorreticular (macroporosa). Amberlyst 15 y Amberlyst 48 son ejemplos adecuados de resinas ácidas de intercambio iónico basadas en poliestireno sulfonado comercializadas.

En la presente invención puede utilizarse normalmente una amplia variedad de catalizadores. La naturaleza del catalizador no es esencial para la presente invención. Por ejemplo, en la presente invención pueden utilizarse uno o más de los catalizadores descritos en las referencias bibliográficas [1] a [9] que siguen. Las descripciones de dicha referencias bibliográficas se incorporan en la presente memoria como referencia.

En la presente invención puede utilizarse como catalizador MgO-CeO₂, como se describe en la ref. [1].

En la presente invención puede utilizarse como catalizador un material de organoestaño, por ejemplo, n-Bu₂Sn(OCH₃)₂, como se describe en la ref. [2].

En la presente invención puede utilizarse como catalizador un material de organocobre, por ejemplo, Cu-CA [CA = carbón activado], como se describe en la ref. [3].

En la presente invención puede utilizarse como catalizador MgO-CeO₂, como se describe en la ref. [4].

La ref. [5] describe lo que sigue. Ya se ha ensayado una gran diversidad de catalizadores para la síntesis directa de DMC (carbonato de dimetilo), incluidos compuestos orgánicos metal-alcoxi, óxidos metálicos, catalizadores soportados en metal y líquidos iónicos. Se propone de forma general que unas propiedades ácidas y básicas bien equilibradas desempeñan un papel esencial en la síntesis de DMC para la activación de metanol. La mayoría de los estudios de óxidos metálicos tratan la ceria o la circonia. Los efectos de la estructura cristalina y de la morfología sobre la actividad todavía siguen en discusión. Catalizadores de óxido de cerio que muestran nanovarillas, nanocubos, octaedros y morfologías fusiformes presentan distintas actividades. De forma general, la tendencia observada es que los óxidos mixtos funcionan con frecuencia mejor que los óxidos puros. Por lo tanto, los autores han estudiado ceria y circonia modificadas, tales como ZrO₂ funcionalizado con H₃PO₄, óxido de cerio dopado con Al₂O₃ y Fe₂O₃, así como óxidos mixtos de ceria-circonia. En la presente invención pueden utilizarse como catalizador uno o más de dichos catalizadores, como se describe en la ref. [5]. Dicho CeO₂ puede utilizarse en combinación con uno o más de Al, Zn, Fe, La, Y, Gd, Sm, Zr, Nd, Nb y Ti.

En la presente invención puede utilizarse como catalizador óxido de itrio, Y₂O₃, como se describe en la ref. [6].

En la presente invención puede utilizarse como catalizador un material de metal/carbono activo, por ejemplo Cu-Ni/C.A. y Ru-Fe/C.A. [C.A. = carbón activado], como se describe en la ref. [7]

En la ref. [8] se describe lo siguiente: Puede utilizarse ZnO-CeO₂ combinado con 2-cianopiridina para eliminar el agua formada durante la reacción. La excelente actividad catalítica es un efecto unificado del tamaño cristalino del CeO₂ y de la presencia de un número óptimo de sitios ácidos y básicos. En la presente invención puede utilizarse como catalizador dicho catalizador de ZnO-CeO₂, como se describe en la ref. [8].

En la ref. [9] se describe lo siguiente: Se ha informado de distintos tipos de catalizadores en la síntesis de DMC, tales como: organotinas, catalizadores basados en cobre, catalizadores homogéneos y heterogéneos, complejos organometálicos, fosfinas, bases orgánicas, óxidos metálicos, sistemas ácido-base bifuncionales, catalizadores de zeolita-esmectita y catalizadores de base orgánica soportados. En la presente invención pueden utilizarse como catalizador uno o más de dichos catalizadores, como se describen en la ref. [9].

Referencias bibliográficas [1] a [9]

[1] Pawar y col., "Understanding the synergy between MgO-CeO₂ as an effective promoter and ionic liquids for high dimethyl carbonate production from CO₂ and methanol", 2020, Chemical Engineering Journal 395, 124970.

[2] Ballivet-Tkatchenko y col., "Direct synthesis of dimethyl carbonate with supercritical carbon dioxide: characterization of a key organotin oxide intermediate", Catal. Today., 115, 2006, págs. 80-87.

[3] Merza y col., "The synthesis of dimethyl carbonate by the oxycarbonylation of methanol over Cu supported on carbon norit", Catal. Lett., 145, 2015, págs 881-892.

[4] Tomishige y col., "Catalytic function of CeO₂ in non- reductive conversion of CO₂ with alcohols", 2020, Materials Today Sustainability, 9, 100035.

[5] Daniel y col., "Discovery of very active catalysts for methanol carboxylation into DMC by screening of a large and diverse catalyst library", 2020, New Journal of Chemistry, 44(16), págs. 6312-6320.

[6] Sun y col., "Study of thermodynamics and experiment on direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol over yttrium oxide", 2020, Industrial and Engineering Chemistry Research, 59(10), págs. 4281-4290.

[7] Arbelaiz y col., "Transformation of carbon dioxide into linear carbonates and methane over Cu-Ni and Ru-Fe supported on pellets activated carbon", 2020, Chemical Engineering Transactions, 79, págs. 109-114.

[8] Challa y col., "Coupling of CH₃OH and CO₂ with 2-cyanopyridine for enhanced yields of dimethyl carbonate over ZnO-CeO₂ catalyst", 2019, Journal of Chemical Sciences 131(8), 86.

[9] Pawar y col., "Greener synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol using a tunable ionic liquid catalyst", 2020, Open Chemistry, 17(1), págs. 1252-1265.

La invención se ilustra adicionalmente en la Figura 1.

En el proceso que se muestra en la Figura 1, una corriente de suministro líquido (1) que comprende agua, una corriente de suministro líquido (2) que comprende etanol y una corriente de suministro gaseoso (3) que comprende dióxido de carbono se envían a una columna de destilación reactiva (4) en distintas posiciones, en el que el agua se suministra en la posición más alta y el dióxido de carbono se suministra en la posición más baja, como se indica en la Figura 1. La columna de destilación reactiva (4) contiene una zona de reacción (5) que contiene un catalizador heterogéneo que puede catalizar la formación de carbonato orgánico (p. ej., carbonato de dietilo) a partir de dióxido de carbono y alcohol (p. ej., etanol).

Una corriente inferior (7) procedente de la columna de destilación reactiva (4) comprende el producto deseado, concretamente, carbonato de dietilo. Una corriente superior (6) procedente de la columna de destilación reactiva (4) comprende carbonato de dietilo, agua, etanol y dióxido de carbono y se envía a través de una etapa de condensación parcial a un decantador (8). El dióxido de carbono gaseoso se ventila del decantador (8) por su parte superior. En el decantador (8) se separan dos fases líquidas, en donde la fase superior, que comprende carbonato de dietilo y etanol, se recicla en una primera corriente líquida (10) hacia la columna de destilación reactiva (4) y la fase inferior, que comprende etanol y agua, se envía en una segunda corriente líquida (11) a una columna de destilación (12). En la columna de destilación (12), la corriente (11) se separa en una corriente superior (13) que comprende etanol, que se recicla a la columna de destilación reactiva (4) al combinarla con la corriente de suministro de etanol (2) y una corriente inferior (14) que comprende agua, que se saca del proceso.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar un carbonato orgánico, que comprende poner en contacto dióxido de carbono y un alcohol en presencia de agua y un catalizador en una zona de reacción, dando lugar a la producción del carbonato orgánico, en donde el carbonato orgánico se retira continuamente de la zona de reacción, y en donde la zona de reacción es parte de una columna de destilación y el carbonato orgánico se retira continuamente de la columna de destilación.
2. Proceso según la reivindicación 1, en donde el alcohol es un alcohol C₅-C₉ aromático y/o un alcohol C₁-C₃₀ alifático, preferiblemente metanol o etanol.
3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, en donde la temperatura es de 50 a 200 °C, preferiblemente, 60 a 160 °C, más preferiblemente, 70 a 140 °C.
4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la presión es de 5 mbar a 10 bar, preferiblemente, 10 mbar a 5 bar.
5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se pone en contacto dióxido de carbono con un alcohol en presencia de agua y de un catalizador en una zona de reacción de una primera columna de destilación, dando lugar a una mezcla que comprende dióxido de carbono, agua, alcohol y carbonato orgánico, en donde el carbonato orgánico se retira continuamente de la primera columna de destilación en una corriente inferior procedente de la primera columna de destilación y en donde la corriente superior procedente de la primera columna de destilación comprende dióxido de carbono, agua, alcohol y, opcionalmente, carbonato orgánico.
6. Proceso según la reivindicación 5, en donde la corriente superior procedente de la primera columna de destilación comprende dióxido de carbono, agua, alcohol y carbonato orgánico, y en donde:

dicha corriente superior se condensa al menos parcialmente y se separa en una corriente de gas que comprende dióxido de carbono, una primera corriente líquida que comprende carbonato orgánico y alcohol y una segunda corriente líquida que comprende alcohol y agua;

la primera corriente líquida separada que comprende carbonato orgánico y alcohol se recicla a la primera columna de destilación;

la segunda corriente líquida separada que comprende alcohol y agua se suministra a una segunda columna de destilación en la que se realiza una separación en una corriente que comprende alcohol y una corriente que comprende agua;

la corriente separada que comprende alcohol procedente de la segunda columna de destilación se recicla hacia la primera columna de destilación.
7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador es un catalizador ácido.
8. Proceso según la reivindicación 7, en donde el catalizador ácido es una resina ácida, preferiblemente, una resina ácida basada en poliestireno sulfonado.
9. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador es un catalizador heterogéneo inmovilizado.

Figura 1

