

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 800 274**

51 Int. Cl.:

B01J 37/03	(2006.01)
B01J 23/00	(2006.01)
B01J 23/83	(2006.01)
B01J 35/00	(2006.01)
B01J 35/02	(2006.01)
B01J 35/10	(2006.01)
C07C 68/00	(2010.01)
B01J 23/10	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.03.2016 PCT/IN2016/050093**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2016 WO16151602**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2016 E 16722396 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 3274326**

54 Título: **Un proceso para la síntesis de carbonatos de dialquilo**

30 Prioridad:

23.03.2015 IN 794DE2015

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

29.12.2020

73 Titular/es:

**COUNCIL OF SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH (100.0%)
Anusandhan Bhawan Rafi Marg
New Delhi - 100 011, IN**

72 Inventor/es:

**RANADE, VIVEK, VINAYAK;
KELKAR, ASHUTOSH, ANANT;
RANE, VILAS, HARI;
KINAGE, ANIL, KISAN;
SHINGOTE, SAVITA, KIRAN y
ROY, LALITA, SANJIB**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 800 274 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

Un proceso para la síntesis de carbonatos de dialquilo

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para la síntesis de carbonato de dialquilo. En particular, la invención se refiere a la síntesis de carbonato de dimetilo (DMC) y compuestos relacionados, a partir de carbamato de metilo (MC) y metanol empleando catalizador, en donde el catalizador es una composición de óxido metálico mixta de
10 tierras raras/metales de transición calcinados a temperatura más alta.

Antecedentes y técnica anterior de la invención

El carbonato de dimetilo (DMC) es un producto intermedio importante y se usa ampliamente en la industria. Debido a
15 su baja toxicidad, el carbonato de dimetilo se considera un producto químico "verde" con brillantes perspectivas de desarrollo. El DMC es un producto químico versátil y se ha utilizado principalmente como un agente metilante y metoxi carbonilante como un sustituto seguro del sulfato de dimetilo, el fosgeno o el haluro de metilo, que son tóxicos o corrosivos. También se puede usar como disolvente para reemplazar disolventes halogenados. El DMC tiene una aplicación potencial como aditivo de combustible para gasolina para mejorar el número de octanos y
20 podría conducir a un aumento en la demanda de DMC. Este enfoque creciente en el uso de DMC se debe principalmente a la biodegradabilidad, con una baja bioacumulación, así como a su baja toxicidad.

El documento US 20140094621 A1 divulga un método para preparar *carbonato de dialquilo* a partir de *urea* o *carbamato de alquilo* y *alcohol alquilico* usando un *catalizador de óxido metálico* seleccionado del grupo que
25 consiste en CaO, MgO, ZnO, PbO, La₂O₃, Y₂O₃ e hidrotalcita y un líquido iónico que comprende un catión, que produce un ion hidrógeno, y un anión hidrófobo que contiene flúor estable a *alta temperatura*.

El documento WO 2009/052996 A1/US 20100312001 A1 divulga un catalizador para la síntesis de un carbonato orgánico que comprende un calcinato preparado calcinando *un elemento de tierra rara* que contiene sal de hidruro a
30 una *temperatura de calcinación dentro del intervalo de 150 °C a 450 °C*.

El artículo titulado, "CeO₂-ZrO₂ Solid Solution Catalyst for Selective Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide" de Keiichi Tomishige en *Catalysis Letters*, Septiembre 2001, Volumen 76, Número 1, págs. 71-
35 74 describe que los catalizadores en solución sólida de CeO₂-ZrO₂ son muy eficaces para la síntesis selectiva de *carbonato de dimetilo a partir de metanol* y CO₂. La actividad dependía mucho de la temperatura de calcinación. Cuanto mayor es la temperatura de calcinación, mayor es la actividad del catalizador para la formación de DMC, aunque el área superficial BET es menor en el catalizador calcinado a mayor temperatura.

El artículo titulado, "Effect of the preparation method on the properties of zirconia-ceria materials" Sylvie Rossignol,
40 François Gerard y Daniel Duprez J. Mater. Chem., 1999, 9, 1615-1620 describe *óxidos mixtos de circonio-cerio* preparados mediante dos métodos: (i) *hidrólisis sol-gel* de soluciones alcohólicas de alcóxidos de circonio (n-propóxido y n-butóxido) en presencia de soluciones acuosas de nitrato de cerio (método SG) o (ii) *coprecipitación* de soluciones acuosas de nitratos de circonio y cerio mediante amoníaco (método NP).

El artículo titulado, "Synthesis of Dimethyl Carbonate from Urea and Methanol over Solid Base Catalysts" de Wang
45 MH et al en *Catal Commun*, vol 7, págs. 6-10, 2006 describe *CaO*, *La₂O₃*, *MgO* y *ZrO₂* como catalizadores.

El documento CN 1416949 A divulga la síntesis de *carbonato de dimetilo a partir de urea y metanol con un catalizador de óxido metálico*, en donde: está hecho de una composición de 1-3 óxidos metálicos de litio, magnesio,
50 níquel, cinc, plomo, hierro, aluminio, molibdeno, circonio, *lantano*; en donde el *catalizador de óxido metálico mixto* debe ser óxido de cinc como cuerpo principal, el porcentaje en peso de 35 a 95 %, de los otros óxidos metálicos y de 5 a 65 %, cuando el catalizador es un óxido metálico mixto en tres, los otros dos óxidos metálicos diferentes del porcentaje en peso de óxido de cinc como 1:1.

El documento US 20060047136 A1 divulga un catalizador para la preparación de *carbonato de dimetilo a partir de urea y metanol*, caracterizado por que el catalizador tiene una composición en peso de: componente activo: de 20 a
55 50 % en peso, y vehículo: de 80 a 50 % en peso, en donde, el vehículo se selecciona del grupo que consiste en carbono activo, α-alúmina, γ-alúmina, sílice y tamiz molecular; y el componente activo es uno o más seleccionado del grupo que consiste en *óxidos y cloruros de metales alcalinos, metales de tierras alcalinas y elementos de transición*.
60

El documento US 4436668A divulga carbonatos preparados haciendo reaccionar ésteres de ácido carbámico con
65 alcoholes por encima de 140 °C, en donde el amoníaco formado se extrae de la mezcla de reacción durante la reacción.

El documento US 6162940 A divulga un método para coproducir carbonato de dialquilo y alcanodiol haciendo

reaccionar carbonato de alquileo con alcohol en presencia de un catalizador de sal compleja que tiene una fórmula $A_x (M_y O_z)$, en donde A es un metal alcalino o metal alcalinotérreo, M es un metal de transición del Grupo 5 o el Grupo 6, O es oxígeno, x es 1 o 2, y es 1 o 2, y z es un número entero de 3 a 6.

5 El documento EP 0478073 A2, divulga un proceso para producir un carbonato de dialquilo poniendo en contacto un carbonato de alquileo con un alcohol en presencia de un catalizador de óxido metálico mixto o un catalizador bimetálico o polimetálico modificado.

10 Los documentos WO 2015132801 A1, WO 2014072803 A1 y WO 2014072802 A2 divulgan otras rutas para la síntesis de carbonato de dimetilo y compuestos relacionados usando diferentes catalizadores.

15 Las principales desventajas de las rutas descritas son: la lenta velocidad de reacción de los epóxidos con CO_2 y el requisito de altas presiones y la reacción de intercambio del carbonato cíclico con metanol está limitada por el equilibrio. La economía de los procesos se ve afectada debido al uso de epóxido, que es costoso y a la formación de etilenglicol como subproducto en cantidad estequiométrica.

Por lo tanto, es necesario desarrollar un proceso eficiente para la síntesis de carbonatos de dialquilo.

Objetivos de la invención

20 El principal objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso eficiente para la síntesis de carbonato de dialquilo.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un nuevo sistema catalítico para la síntesis de carbonato de dialquilo, particularmente DMC y otros compuestos.

25

Sumario de la invención

Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso para la síntesis de carbonatos de dialquilo catalizada por una composición catalizadora que comprende las etapas de:

- 30
- i. cargar carbamato de alquilo y alcohol alifático (1:5) en un reactor de alta presión, agregar el catalizador y calentar el reactor a 100-300 °C con agitación; y
 - ii. eliminar el amoníaco formado durante el periodo de reacción y enfriar la reacción a temperatura ambiente para obtener los carbonatos de alquilo deseados;
- 35

en donde el catalizador es un óxido metálico mixto CeZrO con relaciones Ce:Zr que varían de 0,5:10 a 10:0,5.

En otra realización más de la presente invención, los carbonatos de dialquilo se seleccionan del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo (DPC) y carbonato de dibutilo (DBC). En otra realización más de la presente invención, el catalizador está soportado.

40 En otra realización más de la presente invención, el soporte se selecciona del grupo que consiste en carbono, alúmina neutra o sílice.

En otra realización más de la presente invención, el proceso se realiza con extracción de CO_2 o N_2 .

En otra realización más de la presente invención, el proceso se realiza en modo discontinuo o continuo en un autoclave, reactor de lecho empaquetado, reactor de columna de burbujas o similares.

45 En otra realización más de la presente invención, la conversión de carbamato de alquilo es > 30 % y la selectividad es más de 30 % por el carbonato de alquilo correspondiente.

Breve descripción de los dibujos

- 50
- Figura 1: XRD del catalizador de CeZrO.
 - Figura 2: SEM del catalizador de CeZrO.
 - Figura 3: (3a) Gráfico de cromatografía de gases para la formación de carbonato de dimetilo (DMC) y carbamato de metil-N-metilo (MNMC) con CeZrO.
 - Catalizador; (3b) Gráfico de espectroscopía de masas con cromatografía de gases (GCMS) para la formación de
- 55 DMC y MMC con catalizador de CeZrO.

Descripción detallada de la invención

60 La presente invención proporciona un proceso para la síntesis de carbonato de dialquilo catalizada por óxidos metálicos mixtos de metales de tierras raras/metales de transición calcinados a temperaturas más altas.

La presente invención proporciona un proceso para la síntesis de carbonatos de dialquilo que comprende hacer reaccionar metanol y carbamato de metilo (MC) en presencia de un nuevo sistema de catalizador para obtener los carbonatos deseados.

65 La presente invención proporciona un proceso en donde los carbonatos de dialquilo se seleccionan entre carbonato

de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo (DPC) o carbonato de dibutilo (DBC).

La presente invención proporciona un catalizador para el proceso en donde los elementos se usan en combinaciones en la proporción de 0,5:10 a 10:0,5.

5 En una realización más preferida, la presente invención proporciona un catalizador para el proceso en donde la relación es 1:1 a 5:1.

La presente invención proporciona un catalizador para el proceso en donde el óxido metálico mixto es CeZrO.

10 En un aspecto, la invención proporciona un proceso que usa catalizadores de óxidos metálicos mixtos para la preparación de carbonatos de dialquilo, en donde los catalizadores se preparan empleando un método de coprecipitación e hidrólisis de urea.

15 En otro aspecto de la invención, los óxidos metálicos mixtos contienen una combinación de óxidos metálicos sintetizados a partir de tierras raras/elementos de transición interna o metales de transición calcinados a temperaturas más altas, preferiblemente en el intervalo de 500 °C a 900 °C para obtener el catalizador.

En otro aspecto más de la invención, el catalizador se prepara mediante un proceso que comprende:

20 a. mezclar la solución A que comprende un primer nitrato metálico con la solución B que comprende un segundo nitrato metálico en agua destilada;
 b. agregar las soluciones A y B de la etapa (a) gota a gota al agua para provocar la precipitación manteniendo el pH entre 9-10 y envejecer el precipitado en las aguas madre bajo agitación;
 25 c. filtrar y lavar el precipitado de la etapa (b) con agua destilada hasta obtener un pH 7 para eliminar el álcali y los iones NO₃⁻;
 d. secar el precipitado de la etapa (c) y triturar hasta obtener un polvo fino; y
 e. calcinar el polvo de la etapa (d) bajo flujo de aire a 500 °C a 900 °C para obtener el catalizador deseado.

30 En la etapa (b) del proceso de coprecipitación para la preparación del catalizador de óxido metálico mixto, el ajuste del pH puede llevarse a cabo usando un agente seleccionado de NaOH, ácido cítrico o amoníaco.

En otro aspecto más, los óxidos metálicos mixtos que contienen una combinación de óxidos metálicos se sintetizan usando el método de hidrólisis de urea a partir de tierras raras/elementos de transición interna o metales de transición calcinados a temperatura más alta, preferiblemente entre 500 °C y 900 °C para obtener el catalizador.

35 En otro aspecto de la invención, el catalizador se prepara mediante un proceso que comprende:

a. mezclar la solución A que comprende un primer nitrato metálico con la solución B que comprende un segundo nitrato metálico en agua destilada y añadir urea, de modo que la relación urea: ion nitrato es 1,6:1;
 40 b. calentar a reflujo la solución de nitratos metálicos y la urea de la etapa (a) durante 48 h;
 c. filtrar y lavar la solución de la etapa (b) con agua destilada y después con etanol para eliminar cualquier ion nitrato que no haya formado complejos para obtener un precursor sólido en forma de precipitado;
 45 d. secar el precipitado de la etapa (c) y triturar hasta obtener un polvo fino; y
 e. calcinar el polvo de la etapa (d) bajo flujo de aire para obtener el catalizador deseado.

La presente invención proporciona un proceso en donde el catalizador está soportado.

La presente invención proporciona un catalizador para el proceso en donde el soporte se selecciona de carbono, 50 alúmina neutra o sílice.

El catalizador se caracteriza con respecto al área superficial porque está en el intervalo de 50 a 150 m²/g. El catalizador se caracteriza por XRD y SEM (consulte las figuras 1 y 2).

55 La presente invención proporciona un proceso para la síntesis de carbonatos de dialquilo que comprende las etapas de:

(a) cargar carbamato de alquilo y alcohol alifático (1:5) en un reactor de alta presión, agregar el catalizador y calentar el reactor a 100-300 °C con agitación; y
 60 (b) eliminar el amoníaco formado durante el período de reacción y enfriar la reacción a temperatura ambiente en el intervalo de 20 a 30 °C para obtener los carbonatos de alquilo deseados.

La invención proporciona un proceso para la síntesis de carbonatos de alquilo en donde la conversión de carbamato de alquilo es > 30 %, con selectividad > 30 % por el carbonato de alquilo correspondiente.

65 El proceso de síntesis de carbonatos de dialquilo se realiza con extracción de CO₂ o N₂.

El proceso se puede realizar en modo discontinuo o continuo en un autoclave, reactor de lecho empaquetado, reactor de columna de burbujas o similares.

5 Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan únicamente a modo de ilustración y, por lo tanto, no deben interpretarse como una limitación del alcance de la invención.

10 Preparación de óxidos metálicos mixtos Ejemplo 1: Óxido de Zr-Ce

El óxido de ceria-circonia hidratado se obtuvo mediante el método de coprecipitación. Se disolvieron nitrato de cerio 0,3 mol y nitrato de circonilo 0,1 mol en 100 ml de agua para preparar una solución de nitrato mixta. Esta solución se añadió a continuación a 500 ml de agua a temperatura ambiente a 25 °C con agitación constante. Esta solución se mantuvo a pH 9 añadiendo una solución 14,7 molar de NH₃ (17 ml). Se obtuvo así un precipitado blanco que se dejó reposar durante la noche durante 12 h, se aisló por filtración, se secó y calcinó a 900 °C durante 4 horas.

Ejemplo de referencia 2: Óxido de Zr-La

El óxido de lantano-circonia hidratado se obtuvo mediante el método de coprecipitación. Se disolvieron nitrato de lantano 0,1 mol y nitrato de circonilo 0,3 mol en 100 ml de agua para preparar una solución de nitrato mixta. Esta solución se añadió a continuación a 500 ml de agua a temperatura ambiente a 25 °C con agitación constante. Esta solución se mantuvo a pH 9 añadiendo una solución 14,7 molar de NH₃ (17 ml). Se obtuvo así un precipitado blanco que se dejó reposar durante la noche durante 12 h, se aisló por filtración, se secó y calcinó a 900 °C durante 4 horas.

Ejemplo de referencia 3: La-Sr-FeO₃

Se preparó una solución de nitrato metálico 0,2M disolviendo Fe(NO₃)₃ (0,1 M), La(NO₃)₃ (0,07M) y Sr(NO₃)₃ (0,03 M) en agua destilada, aquí la relación Fe:La:Sr fue 1:(1-x):x. :: La solución 1:0,7:0,3 se añadió lentamente a una solución de ácido cítrico 100 ml 0,6M hasta obtener una solución transparente. Se obtuvo un gel rojo calentando esta solución en un baño de agua a 80 °C durante varias horas. Este gel se secó en un horno a 120 °C durante 5 h en horno y a continuación la temperatura del horno se aumentó hasta 400 °C en incrementos de 1 °C y se calcinó a 650 °C durante 6 horas.

Ejemplo de referencia 4: Óxido de Zr-Mg

El óxido de magnesio-circonia hidratado se obtuvo mediante el método de coprecipitación. Se disolvieron nitrato de magnesio 0,3 mol y nitrato de circonilo 0,1 mol en 100 ml de agua para preparar una solución de nitrato mixta. Esta solución se añadió a continuación a 500 ml de agua a temperatura ambiente a 25 °C con agitación constante. Esta solución se mantuvo a pH 9 añadiendo una solución 14,7 molar de NH₃ (16,4 ml). Se obtuvo así un precipitado blanco que se dejó reposar durante la noche durante 12 h, se aisló por filtración, se secó y calcinó a 900 °C durante 4 horas.

45 Ejemplo de referencia 5: Óxido de Ce-Mg

El óxido de ceria-magnesio hidratado se obtuvo mediante el método de coprecipitación. Se disolvieron nitrato de cerio 0,3 mol y nitrato de magnesio 0,1 mol en 100 ml de agua para preparar una solución de nitrato mixta. Esta solución se añadió a continuación a 500 ml de agua a temperatura ambiente a 25 °C con agitación constante. Esta solución se mantuvo a pH 9 añadiendo una solución 14,7 molar de NH₃ (9,2 ml). Se obtuvo así un precipitado blanco que se dejó reposar durante la noche durante 12 h, se aisló por filtración, se secó y calcinó a 900 °C durante 4 horas.

55 Ejemplo 6

Se obtuvieron precursores de soluciones sólidas de Ce_(1-x)M_xO₂ por reflujo de la solución acuosa que contenía la cantidad apropiada de nitratos metálicos y urea durante 48 h. La concentración total de nitrato metálico en esta solución fue de 0,4 M mientras que la relación inicial de urea: ion nitrato fue 1,6:1. El precursor sólido así obtenido se aisló por filtración a presión y se lavó a fondo 1° con agua y luego con etanol para eliminar los iones que no habían formado complejos. El sólido se secó en un horno a 100 °C durante 8 h. La solución sólida que contenía ceria se obtuvo calcinando este precursor a 500 °C durante 4 h. Empleando el método descrito anteriormente se prepararon varios Ce_(1-x)M_xO₂ usando la relación Ce:Zr que varía de 1:1, 2:1, 3:1 y 5:1.

65 **Comparación de la actividad para el catalizador preparado por hidrólisis de urea y por el método de coprecipitación en un CSTR (reactor de tanque continuo agitado) de 2 litros**

Ejemplo 7

Se cargaron carbamato de metilo (MC) 125 g (1665 mmol) y metanol 265 g (8281,2 mmol) con 3,3 g de CeZrO (Ce:Zr:: 3:1) en un reactor de 2000 ml conectado a un depósito de CO₂ por una válvula de entrada de gas. El depósito se ajustó al reactor a través de un regulador de presión constante que se ajustó a 2,34 MPa (340 psi). Se ajustó un regulador de contrapresión al reactor en la válvula de salida de gas. El regulador de contrapresión se ajustó a 2,07 MPa (300 psi). La diferencia de presión de 0,27 MPa (40 psi) se mantuvo entre el regulador de presión constante y el regulador de contrapresión para asegurar un flujo positivo de CO₂. Esto ayudará a la eliminación de CH₃OH junto con el NH₃ que se forme durante la reacción. El reactor se presurizó a continuación con CO₂ a 2,07 MPa (300 psi) antes de calentar desde la válvula de entrada. La válvula de entrada se cerró en este punto manteniendo abierta la válvula de salida. El contenido se calentó a 180 °C en condiciones de agitación muy lenta. Después de alcanzar la temperatura, se abrió la válvula de entrada. La alimentación de metanol se hizo a una velocidad de 7 ml/min. La reacción continuó durante 6 h. Durante este período el metanol junto con el NH₃ fueron expulsados debido a la presión positiva del CO₂ establecida. Este metanol junto con el NH₃ disuelto se recogió en una trampa (enfriada con una mezcla de hielo y sal) conectada a una salida del BPR. Una vez completada la reacción, el reactor se enfrió a temperatura ambiente a 27 °C. La mezcla de reacción de la bomba y de la trampa se analizó por cromatografía de gases. A partir del análisis de CG, se observó una conversión del 68,1 % de carbamato de metilo y una selectividad para el DMC del 67,3% y una selectividad para el MMC del 1,85 % en la reacción.

Ejemplo 8

Se cargaron carbamato de metilo (MC) 125 g (1665 mmol) y metanol 265 g (8281,2 mmol) con 3,3 g de CeZrO (Ce:Zr:: 3:1) en un reactor de 2000 ml conectado a un depósito de N₂ por una válvula de entrada de gas. El depósito se ajustó al reactor a través de un regulador de presión constante que se ajustó a 2,34 MPa (340 psi). Se ajustó un regulador de contrapresión al reactor en la válvula de salida de gas. El regulador de contrapresión se ajustó a 2,07 MPa (300 psi). La diferencia de presión de 0,27 MPa (40 psi) se mantuvo entre el regulador de presión constante y el regulador de contrapresión para asegurar un flujo positivo de CO₂. Esto ayudará a la eliminación de CH₃OH junto con el NH₃ que se forme durante la reacción. El reactor se presurizó a continuación con N₂ a 2,07 MPa (300 psi) antes de calentar desde la válvula de entrada. La válvula de entrada se cerró en este punto manteniendo abierta la válvula de salida. El contenido se calentó a 180 °C en condiciones de agitación muy lenta. Después de alcanzar la temperatura, se abrió la válvula de entrada. La alimentación de metanol se hizo a una velocidad de 7 ml/min. La reacción continuó durante 6 h. Durante este período el metanol junto con el NH₃ fueron expulsados debido a la presión positiva del N₂ establecida. Este metanol junto con el NH₃ disuelto se recogió en una trampa (enfriada con una mezcla de hielo y sal) conectada a una salida del BPR. Una vez completada la reacción, el reactor se enfrió a temperatura ambiente a 30 °C. La mezcla de reacción de la bomba y de la trampa se analizó por cromatografía de gases. A partir del análisis de CG, se observó 25,4 % de conversión de carbamato de metilo y 44,8 % de selectividad para el DMC y 0,33 % de selectividad para el MMC en la reacción.

Ejemplo 9

Se cargaron carbamato de metilo (MC) 125 g (1665 mmol) y metanol 265 g (8281,2 mmol) con 3,3 g de CeZrO (Ce:Zr:: 1:1) en un reactor de 2000 ml conectado a un depósito de CO₂ por una válvula de entrada de gas. El depósito se ajustó al reactor a través de un regulador de presión constante que se ajustó a 2,34 MPa (340 psi). Se ajustó un regulador de contrapresión al reactor en la válvula de salida de gas. El regulador de contrapresión se ajustó a 2,07 MPa (300 psi). La diferencia de presión de 0,27 MPa (40 psi) se mantuvo entre el regulador de presión constante y el regulador de contrapresión para asegurar un flujo positivo de CO₂. Esto ayudará a la eliminación de CH₃OH junto con el NH₃ que se forme durante la reacción. El reactor se presurizó a continuación con CO₂ a 2,07 MPa (300 psi) antes de calentar desde la válvula de entrada. La válvula de entrada se cerró en este punto manteniendo abierta la válvula de salida. El contenido se calentó a 180 °C en condiciones de agitación muy lenta. Después de alcanzar la temperatura, se abrió la válvula de entrada. La alimentación de metanol se hizo a una velocidad de 7 ml/min. La reacción continuó durante 6 h. Durante este período el metanol junto con el NH₃ fueron expulsados debido a la presión positiva del CO₂ establecida. Este metanol junto con el NH₃ disuelto se recogió en una trampa (enfriada con una mezcla de hielo y sal) conectada a una salida del BPR. Una vez completada la reacción, el reactor se enfrió a temperatura ambiente a 25 °C. La mezcla de reacción de la bomba y de la trampa se analizó por cromatografía de gases. A partir del análisis de CG, se observó una conversión del 35,6 % de carbamato de metilo y una selectividad para el DMC del 47,4 % y una selectividad para el MMC del 1,22 % en la reacción.

Ejemplo 10

Se cargaron carbamato de metilo (MC) 125 g (1665 mmol) y metanol 265 g (8281,2 mmol) con 3,3 g de CeZrO (Ce:Zr:: 2:1) en un reactor de 2000 ml conectado a un depósito de CO₂ por una válvula de entrada de gas. El depósito se ajustó al reactor a través de un regulador de presión constante que se ajustó a 2,34 MPa (340 psi). Se ajustó un regulador de contrapresión al reactor en la válvula de salida de gas. El regulador de contrapresión se ajustó a 2,07 MPa (300 psi). La diferencia de presión de 0,27 MPa (40 psi) se mantuvo entre el regulador de presión constante y el regulador de contrapresión para asegurar un flujo positivo de CO₂. Esto ayudará a la eliminación de CH₃OH junto con el NH₃ que se forme durante la reacción. El reactor se presurizó a continuación con CO₂ a 2,07

MPa (300 psi) antes de calentar desde la válvula de entrada. La válvula de entrada se cerró en este punto manteniendo abierta la válvula de salida. El contenido se calentó a 180 °C en condiciones de agitación muy lenta. Después de alcanzar la temperatura, se abrió la válvula de entrada. La alimentación de metanol se hizo a una velocidad de 7 ml/min. La reacción continuó durante 6 h. Durante este período el metanol junto con el NH₃ fueron expulsados debido a la presión positiva del CO₂ establecida. Este metanol junto con el NH₃ disuelto se recogió en una trampa (enfriada con una mezcla de hielo y sal) conectada a una salida del BPR. Una vez completada la reacción, el reactor se enfrió a temperatura ambiente a 26 °C. La mezcla de reacción de la bomba y de la trampa se analizó por cromatografía de gases. A partir del análisis de CG, se observó una conversión del 35,7 % de carbamato de metilo y una selectividad para el DMC del 28,9% y una selectividad para el MMC del 1,89 % en la reacción.

Ejemplo 11

Se cargaron carbamato de metilo (MC) 125 g (1665 mmol) y metanol 265 g (8281,2 mmol) con 3,3 g de CeZrO (preparado mediante el procedimiento de hidrólisis de urea, Ce:Zr:: 5:1) en un reactor de 2000 ml conectado a un depósito de CO₂ por una válvula de entrada de gas. El depósito se ajustó al reactor a través de un regulador de presión constante que se ajustó a 2,34 MPa (340 psi). Se ajustó un regulador de contrapresión al reactor en la válvula de salida de gas. El regulador de contrapresión se ajustó a 2,07 MPa (300 psi). La diferencia de presión de 0,27 MPa (40 psi) se mantuvo entre el regulador de presión constante y el regulador de contrapresión para asegurar un flujo positivo de CO₂. Esto ayudará a la eliminación de CH₃OH junto con el NH₃ que se forme durante la reacción. El reactor se presurizó a continuación con CO₂ a 2,07 MPa (300 psi) antes de calentar desde la válvula de entrada. La válvula de entrada se cerró en este punto manteniendo abierta la válvula de salida. El contenido se calentó a 180 °C en condiciones de agitación muy lenta. Después de alcanzar la temperatura, se abrió la válvula de entrada. La alimentación de metanol se hizo a una velocidad de 7 ml/min. La reacción continuó durante 6 h. Durante este período el metanol junto con el NH₃ fueron expulsados debido a la presión positiva del CO₂ establecida. Este metanol junto con el NH₃ disuelto se recogió en una trampa (enfriada con una mezcla de hielo y sal) conectada a una salida del BPR. Una vez completada la reacción, el reactor se enfrió a temperatura ambiente a 25 °C. La mezcla de reacción de la bomba y de la trampa se analizó por cromatografía de gases. A partir del análisis de CG, se observó una conversión del 52,2 % de carbamato de metilo y una selectividad para el DMC del 62,6% y una selectividad para el MMC del 1,93 % en la reacción.

Ejemplo 12

Se cargaron carbamato de metilo (MC) 125 g (1665 mmol) y metanol 265 g (8281,2 mmol) con 4 g de CeZrO (preparado mediante el procedimiento de hidrólisis de urea, Ce:Zr:: 3:1) en un reactor de 2000 ml conectado a un depósito de CO₂ por una válvula de entrada de gas. El depósito se ajustó al reactor a través de un regulador de presión constante que se ajustó a 2,34 MPa (340 psi). Se ajustó un regulador de contrapresión al reactor en la válvula de salida de gas. El regulador de contrapresión se ajustó a 2,07 MPa (300 psi). La diferencia de presión de 0,27 MPa (40 psi) se mantuvo entre el regulador de presión constante y el regulador de contrapresión para asegurar un flujo positivo de CO₂. Esto ayudará a la eliminación de CH₃OH junto con el NH₃ que se forme durante la reacción. El reactor se presurizó a continuación con CO₂ a 2,07 MPa (300 psi) antes de calentar desde la válvula de entrada. La válvula de entrada se cerró en este punto manteniendo abierta la válvula de salida. El contenido se calentó a 180 °C en condiciones de agitación muy lenta. Después de alcanzar la temperatura, se abrió la válvula de entrada. La alimentación de metanol se hizo a una velocidad de 7 ml/min. La reacción continuó durante 6 h. Durante este período el metanol junto con el NH₃ fueron expulsados debido a la presión positiva del CO₂ establecida. Este metanol junto con el NH₃ disuelto se recogió en una trampa (enfriada con una mezcla de hielo y sal) conectada a una salida del BPR. Una vez completada la reacción, el reactor se enfrió a temperatura ambiente a 25 °C. La mezcla de reacción de la bomba y de la trampa se analizó por cromatografía de gases. A partir del análisis de CG, se observó una conversión del 70,7 % de carbamato de metilo y una selectividad para el DMC del 64,2% y una selectividad para el MMC del 1,57 % en la reacción.

Ejemplo 13

Se cargaron carbamato de metilo (MC) 125 g (1665 mmol) y metanol 265 g (8281,2 mmol) con 3,3 g de CeZrO (preparado mediante el procedimiento de hidrólisis de urea, Ce:Zr:: 3:1) en un reactor de 2000 ml conectado a un depósito de CO₂ por una válvula de entrada de gas. El depósito se ajustó al reactor a través de un regulador de presión constante que se ajustó a 2,34 MPa (340 psi). Se ajustó un regulador de contrapresión al reactor en la válvula de salida de gas. El regulador de contrapresión se ajustó a 2,07 MPa (300 psi). La diferencia de presión de 0,27 MPa (40 psi) se mantuvo entre el regulador de presión constante y el regulador de contrapresión para asegurar un flujo positivo de CO₂. Esto ayudará a la eliminación de CH₃OH junto con el NH₃ que se forme durante la reacción. El reactor se presurizó a continuación con CO₂ a 2,07 MPa (300 psi) antes de calentar desde la válvula de entrada. La válvula de entrada se cerró en este punto manteniendo abierta la válvula de salida. El contenido se calentó a 180 °C en condiciones de agitación muy lenta. Después de alcanzar la temperatura, se abrió la válvula de entrada. La alimentación de metanol se hizo a una velocidad de 7 ml/min. La reacción continuó durante 6 h. Durante este período el metanol junto con el NH₃ fueron expulsados debido a la presión positiva del CO₂ establecida. Este metanol junto con el NH₃ disuelto se recogió en una trampa (enfriada con una mezcla de hielo y sal) conectada a una salida del BPR. Una vez completada la reacción, el reactor se enfrió a temperatura ambiente a 25 °C. La mezcla

de reacción de la bomba y de la trampa se analizó por cromatografía de gases. A partir del análisis de CG, se observó una conversión del 68,1 % de carbamato de metilo y una selectividad para el DMC del 67,3% y una selectividad para el MMC del 1,85 % en la reacción.

5 Ejemplo 14

Se cargaron carbamato de metilo (MC) 125 g (1665 mmol) y metanol 265 g (8281,2 mmol) con 3,3 g de CeZrO (preparado mediante el procedimiento de hidrólisis de urea, Ce:Zr:: 3:1) en un reactor de 2000 ml conectado a un depósito de CO₂ por una válvula de entrada de gas. El depósito se ajustó al reactor a través de un regulador de presión constante que se ajustó a 2,34 MPa (340 psi). Se ajustó un regulador de contrapresión al reactor en la válvula de salida de gas. El regulador de contrapresión se ajustó a 2,07 MPa (300 psi). La diferencia de presión de 0,27 MPa (40 psi) se mantuvo entre el regulador de presión constante y el regulador de contrapresión para asegurar un flujo positivo de CO₂. Esto ayudará a la eliminación de CH₃OH junto con el NH₃ que se forme durante la reacción. El reactor se presurizó a continuación con CO₂ a 2,07 MPa (300 psi) antes de calentar desde la válvula de entrada. La válvula de entrada se cerró en este punto manteniendo abierta la válvula de salida. El contenido se calentó a 190 °C en condiciones de agitación muy lenta. Después de alcanzar la temperatura, se abrió la válvula de entrada. La alimentación de metanol se hizo a una velocidad de 7 ml/min. La reacción continuó durante 6 h. Durante este período el metanol junto con el NH₃ fueron expulsados debido a la presión positiva del CO₂ establecida. Este metanol junto con el NH₃ disuelto se recogió en una trampa (enfriada con una mezcla de hielo y sal) conectada a una salida del BPR. Una vez completada la reacción, el reactor se enfrió a temperatura ambiente a 25 °C. La mezcla de reacción de la bomba y de la trampa se analizó por cromatografía de gases. A partir del análisis de CG, se observó una conversión del 69 % de carbamato de metilo y una selectividad para el DMC del 63,7% y una selectividad para el MMC del 2,25 % en la reacción.

25 Experimentos usando el catalizador preparado por el método de coprecipitación en modo discontinuo

Ejemplo 15

Se cargaron carbamato de metilo (MC) 7,5 g (100 mmol) y metanol 65 g (2030 mmol) en un reactor de 300 ml con 1 g de CeZrO (Ce:Zr::3:1). El contenido se calentó a 190 °C con agitación lenta. Después de alcanzar la temperatura, la velocidad de agitación se incrementó a 1000 rpm y el tiempo se registró como tiempo cero. La reacción continuó durante 8 horas. El amoníaco formado durante la reacción se eliminó usando un condensador de alta presión enfriado (el condensador se enfrió a 15 °C) montado encima de la válvula de salida de gas del reactor. El amoníaco se eliminó a intervalos de 1 hora durante el curso de la reacción. Después de 8 h de reacción, el reactor se enfrió a temperatura ambiente a 25 °C. La mezcla de reacción se analizó por cromatografía de gases. Se observó una conversión del 44,7% de MC con una selectividad del 18,9% por el carbonato de dimetilo (DMC).

Ejemplo de referencia 16

Se cargaron carbamato de metilo (MC) 7,5 g (100 mmol) y metanol 65 g (2030 mmol) en un reactor de 300 ml con 1 g de LaZrO (La:Zr::1:3). El contenido se calentó a 190 °C con agitación lenta. Después de alcanzar la temperatura, la velocidad de agitación se incrementó a 1000 rpm y el tiempo se registró como tiempo cero. La reacción continuó durante 8 horas. El amoníaco formado durante la reacción se eliminó usando un condensador de alta presión enfriado (el condensador se enfrió a 15 °C) montado encima de la válvula de salida de gas del reactor. El amoníaco se eliminó a intervalos de 1 hora durante el curso de la reacción. Después de 8 h de reacción, el reactor se enfrió a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se analizó por cromatografía de gases. Se observó una conversión del 11,3 % de MC con una selectividad del 10,9 % por el carbonato de dimetilo (DMC).

Ejemplo de referencia 17

Se cargaron carbamato de metilo (MC) 7,5 g (100 mmol) y metanol 65 g (2030 mmol) en un reactor de 300 ml con 1 g de LaFeSrO (Fe:La:Sr:: 1:0,7:0,3). El contenido se calentó a 190 °C con agitación lenta. Después de alcanzar la temperatura, la velocidad de agitación se incrementó a 1000 rpm y el tiempo se registró como tiempo cero. La reacción continuó durante 8 horas. El amoníaco formado durante la reacción se eliminó usando un condensador de alta presión enfriado (el condensador se enfrió a 15 °C) montado encima de la válvula de salida de gas del reactor. El amoníaco se eliminó a intervalos de 1 hora durante el curso de la reacción. Después de 8 h de reacción, el reactor se enfrió a temperatura ambiente a 25 °C. La mezcla de reacción se analizó por cromatografía de gases. Se observó una conversión del 53,7 % de MC con una selectividad del 13,2 % por el carbonato de dimetilo (DMC).

60 Ejemplo 18

Se cargaron carbamato de metilo (MC) 125 g (1665 mmol) y metanol 265 g (8281,2 mmol) con 3,3 g de CeZrO (3:1:: Ce:Zr preparado por hidrólisis de urea) en un reactor de 2000 ml conectado a un depósito de CO₂ por una válvula de entrada de gas. El depósito se ajustó al reactor a través de un regulador de presión constante que se ajustó a 2,34 MPa (340 psi). Se ajustó un regulador de contrapresión al reactor en la válvula de salida de gas. El regulador de contrapresión se ajustó a 2,07 MPa (300 psi). La diferencia de presión de 0,27 MPa (40 psi) se mantuvo entre el

regulador de presión constante y el regulador de contrapresión para asegurar un flujo positivo de CO₂. Esto ayudará a la eliminación de CH₃OH junto con el NH₃ que se forme durante la reacción. El reactor se presurizó a continuación con CO₂ a 2,07 MPa (300 psi) antes de calentar desde la válvula de entrada. La válvula de entrada se cerró en este punto manteniendo abierta la válvula de salida. El contenido se calentó a 180 °C en condiciones de agitación muy
 5 lenta. Después de alcanzar la temperatura, se abrió la válvula de entrada. La alimentación de metanol se hizo a una velocidad de 7 ml/min. La reacción continuó durante 6 h. Durante este período el metanol junto con el NH₃ fueron expulsados debido a la presión positiva del CO₂ establecida. Este metanol junto con el NH₃ disuelto se recogió en una trampa (enfriada con una mezcla de hielo y sal) conectada a una salida del BPR. Una vez completada la
 10 reacción, el reactor se enfrió a temperatura ambiente a 25 °C. La mezcla de reacción de la bomba y de la trampa se analizó por cromatografía de gases. A partir del análisis de CG, se observó una conversión del 68,1 % de carbamato de metilo y una selectividad para el DMC del 67,3% y una selectividad para el MMC del 1,85 % en la reacción.

Ejemplo 19

15 Se cargaron carbamato de propilo (PC) 94,5 g (916,9 mmol) y propanol 275,5 g (4587 mmol) con 3 g de CeZrO (3:1:: Ce:Zr preparado por hidrólisis de urea) en un reactor de 2000 ml conectado a un depósito de CO₂ por una válvula de entrada de gas. El depósito se ajustó al reactor a través de un regulador de presión constante que se ajustó a 2,34 MPa (340 psi). Se ajustó un regulador de contrapresión al reactor en la válvula de salida de gas. El regulador de
 20 contrapresión se ajustó a 2,07 MPa (300 psi). La diferencia de presión de 0,27 MPa (40 psi) se mantuvo entre el regulador de presión constante y el regulador de contrapresión para asegurar un flujo positivo de CO₂. Esto ayudará a la eliminación de CH₃OH junto con el NH₃ que se forme durante la reacción. El reactor se presurizó a continuación con CO₂ a 2,07 MPa (300 psi) antes de calentar desde la válvula de entrada. La válvula de entrada se cerró en este punto manteniendo abierta la válvula de salida. El contenido se calentó a 180 °C en condiciones de agitación muy
 25 lenta. Después de alcanzar la temperatura, se abrió la válvula de entrada. La alimentación de metanol se hizo a una velocidad de 7 ml/min. La reacción continuó durante 6 h. Durante este período el metanol junto con el NH₃ fueron expulsados debido a la presión positiva del CO₂ establecida. Este metanol junto con el NH₃ disuelto se recogió en una trampa (enfriada con una mezcla de hielo y sal) conectada a una salida del BPR. Una vez completada la
 30 reacción, el reactor se enfrió a temperatura ambiente a 25 °C. La mezcla de reacción de la bomba y de la trampa se analizó por cromatografía de gases. A partir del análisis de CG se observó una conversión del 21,8 % de carbamato de propilo y una selectividad del 52,7 % por el DPC en la reacción.

Ejemplo 20

35 Se cargaron carbamato de etilo (EC) 94,5 g (1060 mmol) y etanol 245 g (5321 mmol) con 3 g de CeZrO (3:1:: Ce:Zr preparado por hidrólisis de urea) en un reactor de 2000 ml conectado a un depósito de CO₂ por una válvula de entrada de gas. El depósito se ajustó al reactor a través de un regulador de presión constante que se ajustó a 2,34 MPa (340 psi). Se ajustó un regulador de contrapresión al reactor en la válvula de salida de gas. El regulador de
 40 contrapresión se ajustó a 2,07 MPa (300 psi). La diferencia de presión de 0,27 MPa (40 psi) se mantuvo entre el regulador de presión constante y el regulador de contrapresión para asegurar un flujo positivo de CO₂. Esto ayudará a la eliminación de CH₃OH junto con el NH₃ que se forme durante la reacción. El reactor se presurizó a continuación con CO₂ a 2,07 MPa (300 psi) antes de calentar desde la válvula de entrada. La válvula de entrada se cerró en este punto manteniendo abierta la válvula de salida. El contenido se calentó a 180 °C en condiciones de agitación muy
 45 lenta. Después de alcanzar la temperatura, se abrió la válvula de entrada. La alimentación de metanol se hizo a una velocidad de 7 ml/min. La reacción continuó durante 6 h. Durante este período el metanol junto con el NH₃ fueron expulsados debido a la presión positiva del CO₂ establecida. Este metanol junto con el NH₃ disuelto se recogió en una trampa (enfriada con una mezcla de hielo y sal) conectada a una salida del BPR. Una vez completada la
 50 reacción, el reactor se enfrió a temperatura ambiente a 27 °C. La mezcla de reacción de la bomba y de la trampa se analizó por cromatografía de gases. A partir del análisis de CG, se observó una conversión del 49,1 % de carbamato de etilo y una selectividad para el DEC del 17% en la reacción.

Ejemplo 21

55 Se cargaron carbamato de butilo (BC) 89,5 g (764,9 mmol) y butanol 283 g (3820 mmol) con 3 g de CeZrO (3:1:: Ce:Zr, preparado por hidrólisis de urea) en un reactor de 2000 ml conectado a un depósito de CO₂ mediante una válvula de entrada de gas. El depósito se ajustó al reactor a través de un regulador de presión constante que se ajustó a 2,34 MPa (340 psi). Se ajustó un regulador de contrapresión al reactor en la válvula de salida de gas. El regulador de
 60 contrapresión se ajustó a 2,07 MPa (300 psi). La diferencia de presión de 0,27 MPa (40 psi) se mantuvo entre el regulador de presión constante y el regulador de contrapresión para asegurar un flujo positivo de CO₂. Esto ayudará a la eliminación de CH₃OH junto con el NH₃ que se forme durante la reacción. El reactor se presurizó a continuación con CO₂ a 2,07 MPa (300 psi) antes de calentar desde la válvula de entrada. La válvula de
 65 entrada se cerró en este punto manteniendo abierta la válvula de salida. El contenido se calentó a 185 °C en condiciones de agitación muy lenta. Después de alcanzar la temperatura, se abrió la válvula de entrada. La alimentación de metanol se hizo a una velocidad de 7 ml/min. La reacción continuó durante 6 h. Durante este período el metanol junto con el NH₃ fueron expulsados debido a la presión positiva del CO₂ establecida. Este metanol junto con el NH₃ disuelto se recogió en una trampa (enfriada con una mezcla de hielo y sal) conectada a una salida del BPR. Una vez completada la reacción, el reactor se enfrió a temperatura ambiente a 28 °C. La mezcla

de reacción de la bomba y de la trampa se analizó por cromatografía de gases. A partir del análisis de CG, se observó una conversión del 20,7 % de carbamato de butilo y una selectividad para el DBC del 24,3 % en la reacción.

Ventajas de la invención

- 5
1. Con el uso del método de preparación adecuado y la combinación de tierras raras/metales de transición interna con metales de transición o lantánidos, será posible ajustar las propiedades de la base ácida de los catalizadores de óxido metálico mixtos para mejorar la selectividad para el DMC.
- 10
2. Proporciona un proceso ambientalmente benigno para la síntesis de DMC.
 3. El catalizador proporcionado es fácil de separar.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la síntesis de carbonatos de dialquilo catalizada por una composición catalizadora, que comprende las etapas de:
- (a) cargar carbamato de alquilo y alcohol alifático (1:5) en un reactor de alta presión, agregar el catalizador y calentar el reactor a 100-300 °C con agitación; y
 - (b) eliminar el amoníaco formado durante el período de reacción y enfriar el reactor a temperatura ambiente para obtener los carbonatos de dialquilo deseados;
- 10 en donde el catalizador es un óxido metálico mixto CeZrO con relaciones Ce:Zr que varían de 0,5:10 a 10:0,5.
- 15 2. El proceso según la reivindicación 1, en donde los carbonatos de dialquilo se seleccionan del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo (DPC) y carbonato de dibutilo (DBC).
3. El proceso según la reivindicación 1, en donde el catalizador está soportado.
- 20 4. El proceso según la reivindicación 3, en donde el soporte se selecciona del grupo que consiste en carbono, alúmina neutra y sílice.
5. El proceso según la reivindicación 1, en donde el proceso se realiza con extracción de CO₂ o N₂.
- 25 6. El proceso según la reivindicación 1, en donde el proceso se realiza en modo discontinuo o continuo en un autoclave, un reactor de lecho empaquetado, un reactor de columna de burbujas o similares.
7. El proceso según la reivindicación 1, en donde la conversión de carbamato de alquilo es > 30 % y la selectividad es más de 30 % para el carbonato de alquilo correspondiente.

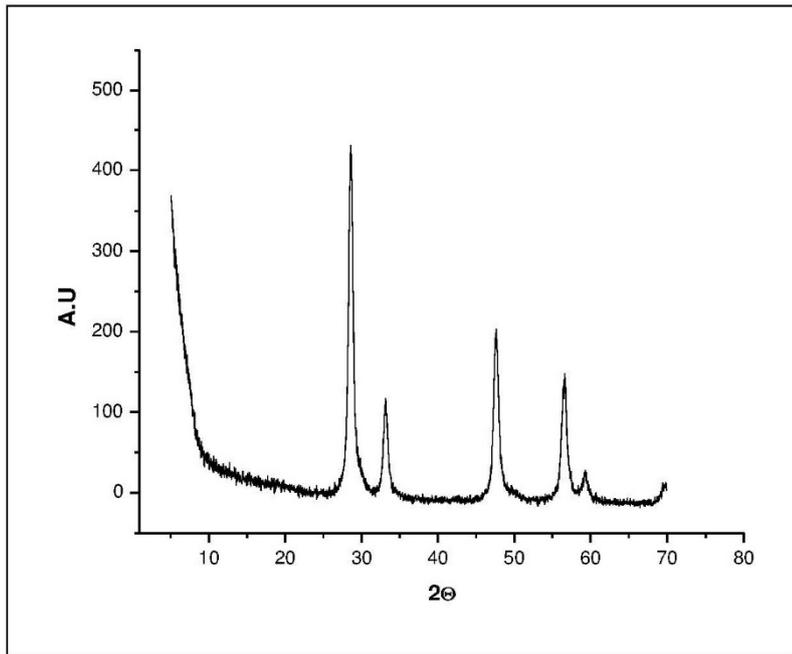


Fig: 1

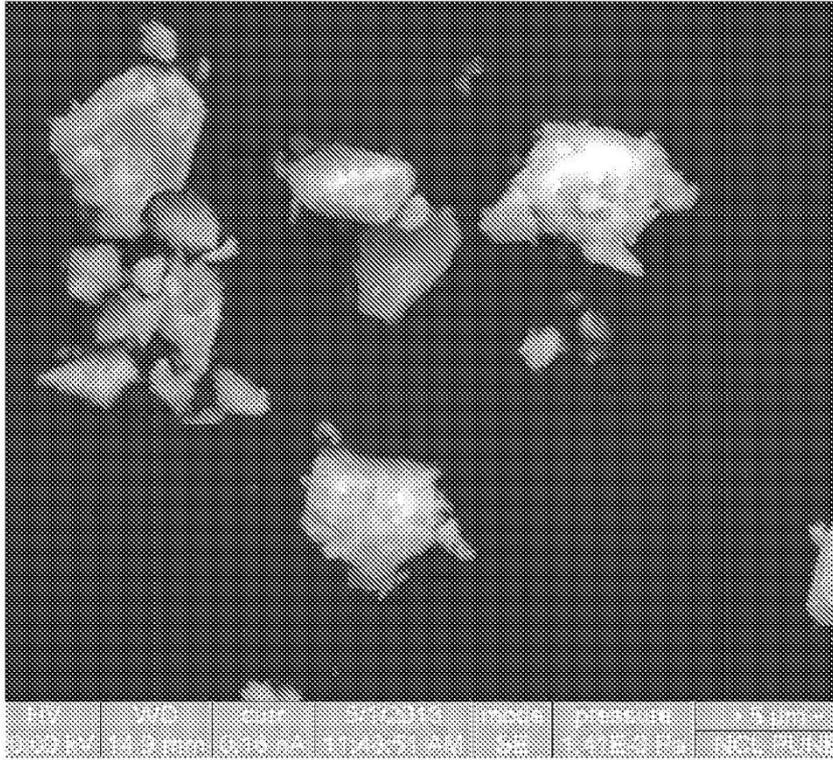


Fig: 2

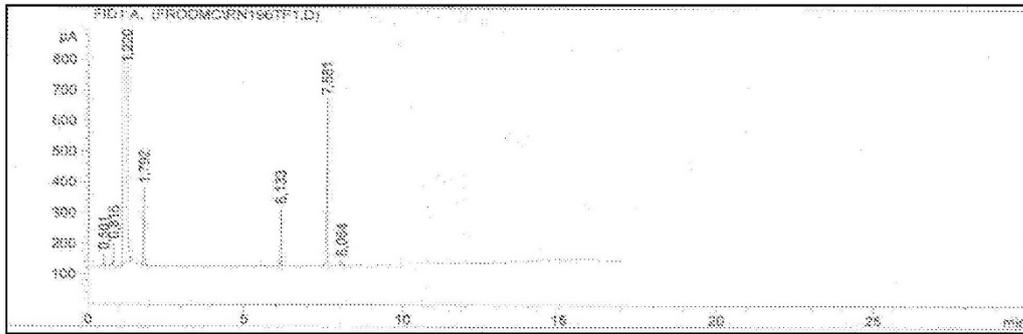


Fig 3a

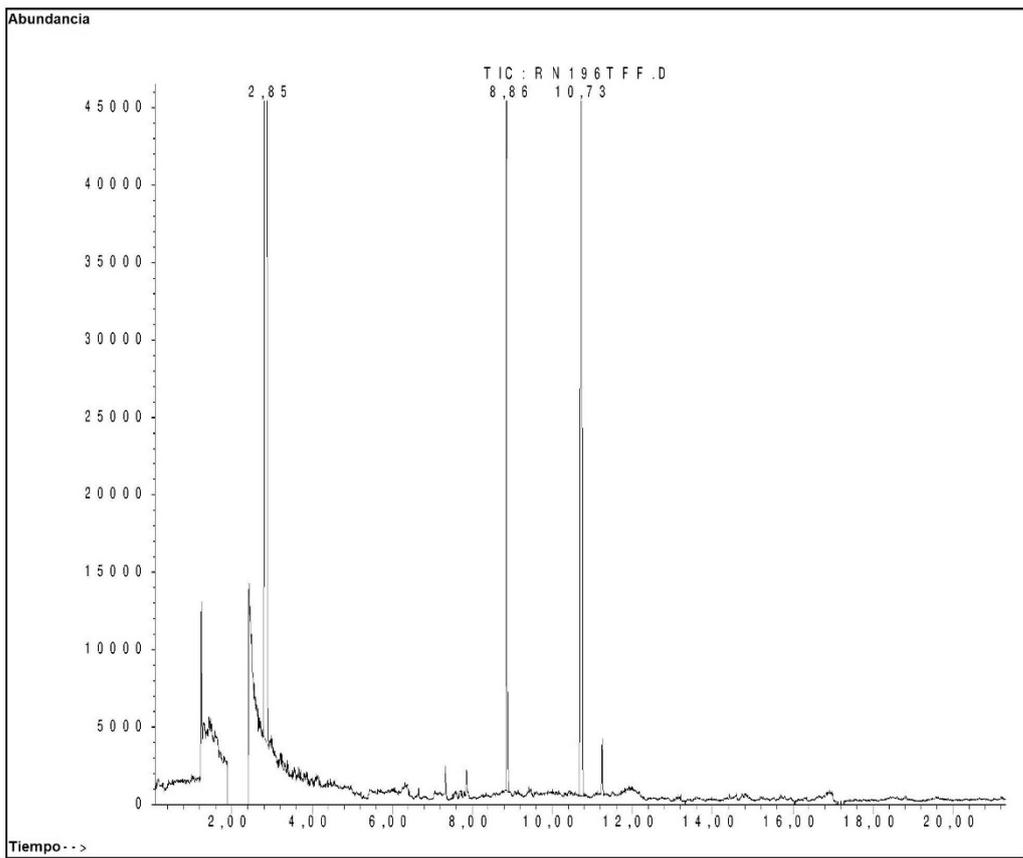


Fig 3b