



PATENTE DE INVENCION

Int. Cl. ² : <i>C07c</i>

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA CARBOXILACION DE ALCOHOLES"

Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.,
 sociedad anónima italiana, establecida en
 MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitud de Patente Nº 27388 A/73,
 depositada en Italia en
 1 de Agosto de 1973



07A

La presente invención se refiere a un procedimiento para la carboxilación de alcoholes, y más particularmente a un procedimiento para la carboxilación catalítica de alcoholes y formación de los correspondientes carbonatos en fase heterogénea.

Por la Patente italiana Nº 890.077, a nombre del mismo solicitante, se conoce ya un procedimiento para la obtención de ésteres del ácido carbónico, en el cual se emplean reacciones entre el alcohol que se desea esterificar, el oxígeno y el monóxido de carbono, en presencia de un sistema catalítico constituido por complejos de metales de transición en presencia de bases orgánicas que se unen a los metales en cuestión mediante enlaces coordinativos.

El proceso se realiza en solución, y al término de la reacción se separa el carbonato mediante destilación fraccionada del disolvente empleado, que suele ser, generalmente, el propio alcohol, y de la base orgánica.

Ahora se ha descubierto que la reacción de carboxilación puede realizarse en fase heterogénea, haciéndose pasar los reactivos sobre el catalizador, el cual, debido al flujo continuo de material, no sufre alteración alguna y puede ser regenerado.

De acuerdo con la presente invención, la reacción de carboxilación se lleva a cabo alimentando alcohol, monóxido de carbono y oxígeno a un sistema catalítico constituido por un complejo de un metal con un polímero capaz de unirse coordinativamente al mismo.



La matriz polimérica se selecciona generalmente de entre los polímeros derivados de bases nitrogenadas que contengan grupos insaturados capaces de polimerizar o copolimerizar, tales como vinilpiridinas, vinilquinolinas, 5 vinilfenantrolinas, vinilimidazoles, o bien de entre polisulfóxidos obtenidos por polimerización de olefinas con SO₂, poliacrilonitrilo y derivados del mismo, polidialquildiamidas.

Además, entre las bases poliméricas pueden utilizarse 10 ventajosamente polímeros cuya matriz esté constituida por un soporte inerte al cual vayan unidas químicamente, mediante enlaces químicos e hidrógeno, bases nitrogenadas tales como piridina, o-fenantrolina, α, α' -dipiridilo, imidazol. Además, los polímeros pueden estar dispersos 15 en soportes sólidos inorgánicos, tales como alúmina, sílice, sílice-alúmina y derivados de los mismos.

Los polímeros así formados son capaces, debido a la presencia de centros coordinativos, de formar complejos con iones metálicos que pueden presentarse en dos estados 20 de oxidación y pasarse fácilmente de uno al otro de dichos estados.

Para obtener los catalizadores empleados en la presente invención pueden utilizarse sales de metales pertenecientes a los grupos IB, IIB y VIII del sistema periódico. 25 Pueden utilizarse por ejemplo ventajosamente sales de metales seleccionados de entre Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Fe y Ni.

Los aniones más apropiados, a los cuales se une el



ión metálico, se seleccionan entre los haluros, CN^- , ClO_4^- o iones complejos del tipo BF_4^- y similares.

La reacción comprende una oxidación con O_2 del ión metálico unido al polímero en el estado de oxidación más elevado, y una subsiguiente reducción con CO . Puede realizarse en dos etapas o en ciclo continuo; en el primer caso se hace pasar primero una corriente de oxígeno y alcohol a través del catalizador que contiene el metal en estado reducido, a fin de provocar la oxidación del metal, sustituyéndose luego el oxígeno por monóxido de carbono y obteniéndose así carbonato, retornando el metal al estado reducido. Sin embargo, el proceso puede realizarse también fácil y económicamente en ciclo continuo, enviándose entonces una corriente constituida por monóxido de carbono, oxígeno y alcohol sobre el catalizador, y pudiéndose regular prácticamente la composición de la mezcla, en lo que respecta al monóxido de carbono y al oxígeno, a fin de obtener una producción óptima de carbonato.

La actividad del catalizador, después de varios ciclos realizados tanto mediante alimentación separada de CO y O_2 , como también mediante alimentación conjunta, permanece prácticamente inalterada. En efecto, el agua que constituye uno de los productos de la reacción y que podría desactivar el metal, no queda acumulada, ya que es extraída continuamente del catalizador por el flujo de la mezcla de alimentación.

Además, en tales condiciones, se obtiene la ventaja considerable de eliminar la etapa de separación del carbona-



to de las bases orgánicas, ya que la base orgánica está constituida por el mismo polímero que tiene una presión de vapor muy baja y que además es insoluble en los productos alimentados a la fase de reacción.

5 El procedimiento según la invención puede realizarse en una amplia gama de presiones y temperaturas, y transcurre ya favorablemente a presión atmosférica y temperatura ambiente. Sin embargo, estos factores pueden alterarse para influir positivamente en la cinética de la reacción,
10 y los valores límite de la temperatura dependen exclusivamente de la estabilidad del catalizador.

La presión y la temperatura afectan al estado físico de los reactivos, conservando inalterado el comportamiento de la catálisis, con todas las ventajas que supone dicha
15 catálisis heterogénea arriba especificada.

Generalmente, la temperatura puede variar en el intervalo de 20 a 150°C, preferiblemente entre 50 y 80°C, mientras que la presión puede variar entre la presión atmosférica y 200 atmósferas, sin que se produzca modificación
20 alguna ni reducción elevada de los metales que participan en la reacción en cuestión.

La reacción se realiza en buenas condiciones a presión ambiente. Un aumento de la misma favorece cinéticamente el proceso, y su influencia se nota considerablemente en
25 la gama de 1-30 Ata. El método seguido para la preparación del catalizador consiste en adicionar en cantidades óptimas el metal, en forma de solución, a la solución o dispersión del polímero en disolventes alcohólicos o



hidrocarburos, o bien en formar un complejo metal-monómero y luego polimerizarlo. Los siguientes ejemplos están destinados a ilustrar la invención sin limitarla, sin embargo, en modo alguno.

5 Ejemplo 1

3,19 g de poli-4-vinilpiridina se disolvieron en 60 cc de CH_3OH . Esta solución se añadió, gota a gota, a una solución de 3,04 g de CuCl en 100 cc de CH_3CH .

Se formó inmediatamente un precipitado amarillento,
10 extremamente sensible al aire, que lo oxidó formando un producto verde. Este producto se obtuvo con un rendimiento cuantitativo, y en el análisis resultó ser Cu_1Cl_1 (vinilpiridina)_{1,2} (contenía un exceso de vinilpiridina englobada en el mismo).

15 Ejemplo 2

1,5 g de catalizador se cargaron en un reactor sometido a una presión de 5 kg/cm^2 .

Una corriente de O_2 , equivalente a 3000 cc/h, se hizo pasar primero por un recipiente de CH_3OH a 50°C ,
20 en la que se saturó con sus vapores, y luego por el catalizador, también a 50°C .

Después de la oxidación del catalizador se sustituyó el oxígeno por CO ; a la salida del reactor se hicieron condensar el CH_3OH no reaccionado y el dimetilcarbonato
25 en un recipiente frío. La cantidad de dimetilcarbonato era cuantitativa con respecto al Cu . No se formó subproducto alguno de la reacción. El CO_2 estaba presente únicamente en trazas.



Ejemplo 3

2,1 g de catalizador se cargaron en un reactor cilíndrico de 6 cc, con una presión de 30 kg/cm^2 y a una temperatura de 50°C . Una corriente constituida por
5 20 cc/min de O_2 y 1,33 cc/h de CH_3OH líquido se hizo pasar a través de dicho reactor y luego por un recipiente frío, a fin de condensar los productos de reacción condensables, y por un recipiente conteniendo barita, para el CO_2 .

10 El alcohol metílico se alimentó mediante una bomba apropiada, que permitía suministrar cantidades muy reducidas de líquido al reactor, a elevada presión.

Después de la oxidación del catalizador se sustituyó el O_2 por CO . La cantidad de dimetilcarbonato era prácticamente cuantitativa con respecto al Cu .
15

Se llevaron a cabo 10 ciclos más, con sucesivas etapas de oxidación y reducción. La cantidad de dimetilcarbonato permaneció siempre constante, lo que significa que la actividad del catalizador había permanecido invariable; el
20 CO_2 estaba presente únicamente en trazas.

Ejemplo 4

Una corriente constituida por 16 cc/min de CO y 5 cc/min de O_2 , y una corriente de 1,33 cc/h de CH_3OH líquido se hicieron pasar a través de 2,1 g de catalizador, cargados en un reactor de 6 cc, a una presión de 30 kg/cm^2
25 y una temperatura de 70°C . Al igual que se ha descrito más arriba, el CH_3OH no reaccionado y el dimetilcarbonato se hicieron condensar en un recipiente frío.



En tales condiciones se continuó la reacción durante 10 horas. Se obtuvieron 1,90 g de dimetilcarbonato, según se pudo deducir, por comparación con un standard, del análisis cromatográfico.

5 Ejemplo 5

Una corriente constituida por 16 cc/min de CO y 5 cc/min de O₂ y una corriente de 1,33 cc/h de alcohol etílico líquido se hicieron pasar a través de 2,1 g de catalizador, cargados en un reactor de 6 cc, a una presión de 30 kg/cm², y una temperatura de 70°C. El alcohol etílico no reaccionado y el dietilcarbonato se condensaron en un recipiente frío.

En tales condiciones se continuó la reacción durante 10 horas. Se obtuvieron 0,95 g de dietilcarbonato, tal como se pudo deducir del análisis cromatográfico, por comparación con un correspondiente standard.

Ejemplo 6

Una corriente constituida por 16 cc/min de CO y 5 cc/min de O₂ y una corriente constituida por 1,33 cc/h de alcohol alilo líquido se hicieron pasar a través de un catalizador, en las mismas condiciones del ejemplo precedente, a la temperatura de T = 70°C.

Después de 10 horas de reacción se obtuvieron 0,250 g de dialilcarbonato.

25 Ejemplo 7

Una corriente constituida por 16 cc/min de CO y 5 cc/min de O₂ y una corriente constituida por 1,33 cc/h de una mezcla de alcohol metílico/alcohol etílico (50 %)



se hicieron pasar por 2,1 g de catalizador a 70°C.

Después de 10 horas de reacción se obtuvieron 0,80 g de dimetilcarbonato, 0,38 g de metiletilcarbonato y 0,15 g de dietilcarbonato, según resultó del análisis cromato-
5 gráfico.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio
10 fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente Nº 27388 A/73, depositada en Italia en 1 de Agosto de 1973, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales
15 en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la carboxilación de alcoholes, comprendiendo la operación de hacer reaccionar un alcohol
20 con monóxido de carbono y oxígeno, caracterizado porque la reacción se efectúa en fase heterogénea.

2ª.- Procedimiento para la carboxilación de alcoholes, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un catalizador constituido
25 por un sistema complejo formado por A) un compuesto de un metal seleccionado entre los pertenecientes a los grupos IB, IIB y VIII del sistema periódico, y por B) un polímero seleccionado entre los derivados de bases nitrogenadas que



contengan grupos insaturados capaces de polimerizar y polisulfóxidos, poliacrilonitrilo y derivados del mismo, polidialquildiamidas, o también (en lugar de B) por C) un monómero seleccionado de la misma clase que B, el cual, 5 después de la formación del complejo, se polimeriza.

3^a.- Procedimiento para la carboxilación de alcoholes, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un catalizador constituido por un sistema complejo formado por un metal 10 seleccionado entre los pertenecientes a los grupos IB, IIB y VIII del sistema periódico y por una base polimérica en la que bases nitrogenadas se unen químicamente a un soporte inerte mediante enlaces químicos o hidrógeno.

4^a.- Procedimiento para la carboxilación de alcoholes, 15 según la reivindicación 3^a, caracterizado porque las bases nitrogenadas se seleccionan entre piridina, o-fenantrolina, α, α' -dipiridilo, imidazol.

5^a.- Procedimiento para la carboxilación de alcoholes, según las reivindicaciones 3^a y 4^a, caracterizado porque el 20 soporte inerte se selecciona entre sílice y alúmina.

6^a.- Procedimiento para la carboxilación de alcoholes, según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura que oscila entre 20 y 150°C, preferentemente entre 25 50 y 80°C.

7^a.- Procedimiento para la carboxilación de alcoholes, según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se efectúa a una presión



que varía entre la presión atmosférica y 200 atmósferas.

8^a.- Procedimiento para la carboxilación de alcoholes, según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia
5 de un catalizador constituido por un sistema complejo formado por cobre y poli-4-vinilpiridina.

9^a.- Procedimiento para la carboxilación de alcoholes, según la reivindicación precedente, caracterizado porque el alcohol alimentado se constituye por alcohol metílico.

10 10^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA CARBOXILACION DE ALCOHOLES, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de once hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 31 de Julio de 1974.

SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODEI
p. p. Fdo.: E. Ferragóla Colón