

441,358

Int. Cl. C07C

441,358

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DIRECTA DE CARBONATOS ALQUILENICOS", a favor de la firma italiana MONTEDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de carbonatos alquilénicos y mas particularmente se refiere a un procedimiento para la preparación directa de carbonatos alquilénicos a partir de olefinas.

10. Los carbonatos alquilénicos, en particular el etilen y propilencarbonato, encuentran una aplicación útil tanto como tales (por ejemplo como disolventes de polímeros orgánicos como son los disolventes electroquímicos) así como en calidad de intermediarios: por ejemplo pueden pre-

pararse con excelentes rendimientos los óxidos alquilénicos correspondientes, mediante calentamiento en presencia de catalizadores apropiados.

5. Se conocen ya procedimientos para la preparación de carbonatos alcalinos. Un método consiste en hacer reaccionar un epóxido con dióxido de carbono a temperaturas elevadas en presencia de catalizadores apropiados (por ejemplo: haluros alcalinos o amónicos, ácidos Lewis y bases orgánicas, compuestos hidroxilados). Otro método se basa en la reacción entre glicoles adyacentes y fosgeno. Se conoce también la preparación de carbonatos alquilénicos a partir de clorohidrinas en presencia de carbonatos o bicarbonatos alcalinos.

15. Sin embargo, estos procedimientos tienen el inconveniente de precisar el empleo de intermediarios costosos como materiales de partida.

El objeto de este invento es el de proporcionar un método para la preparación de carbonatos alquilénicos que sea sencillo y económico.

20. Ahora se ha descubierto que es posible preparar carbonatos alquilénicos haciendo reaccionar directamente una olefina con anhídrido carbónico y oxígeno, en presencia de un sistema catalítico apropiado.

25. Así pues, el objeto de este invento consiste en un procedimiento para la preparación directa de carbonatos alquilénicos que consiste en hacer reaccionar en fase líquida una olefina cíclica o lineal que tiene de 2 a 15 átomos de carbono, con anhídrido carbónico, en presencia de oxígeno o aire y en presencia de un sistema catalítico cons-

tituido por:

5. a) yodo en forma de yodo elemental o de un yodo alcalino o alcalinotérreo, o de un yodo de un metal elegido entre los grupos IB, IIB, IIIA, y B, IVA, VA, VIIB, VIII del sistema Periódico, o en forma de yodhidrina de la olefina utilizada, y

10. b) un transportador de oxígeno constituido por dióxido de manganeso o un nitrito o un nitrato, o un óxido de nitrógeno o completo de cobalto, a temperaturas comprendidas entre 30 y 120°C y a una presión comprendida entre la presión atmosférica y 100 atmósferas, a un valor pH comprendido entre 3 y 8.

Operando según el procedimiento antes expuesto se requiere siempre la presencia de CO<sub>2</sub>.

15. Cuando se utiliza yodo elemental es posible utilizar un catión de un metal alcalino o alcalinotérreo o de un metal elegido entre los grupos antes indicados del Sistema Periódico, o el catión procedente de la reducción del transportador de oxígeno, tal como Na de nitrito sódico o 20. Mn<sup>++</sup> de dióxido de manganeso.

El procedimiento de conformidad con este invento puede llevarse a cabo en una o dos etapas, según sea el transportador de oxígeno que se utilice.

25. Con el empleo de MnO<sub>2</sub> el procedimiento se lleva a cabo, de preferencia, en dos etapas; en la primera etapa se produce la formación del carbonato alcalino. En la segunda etapa se lleva a cabo la reoxidación Mn<sup>II</sup> a Mn<sup>IV</sup> mediante oxígeno.

Entre la primera y la segunda etapa el carbonato alquilénico que se forma se separa mediante extracción con un disolvente inmiscible en  $H_2O$ .

5. Con el empleo de nitritos o nitratos óxidos de nitrógeno, complejos de cobalto como transportadores de oxígeno, el procedimiento se lleva a cabo en una sola etapa.

10. Las olefinas utilizadas en el procedimiento de este invento son olefinas cíclicas o lineales que tienen de 2 a 15 átomos de carbono. Las olefinas apropiadas para esta finalidad son: etileno, propeno, butenos, pentenos, hexenos, octenos, ciclohexeno.

15. Los metales alcalinos o alcalinotérreos particularmente apropiados han demostrado ser Na, K, Mg, Ba.

Los metales apropiados para la formación de yoduros se eligen de los grupos IB, IIB, IIIA y B, IVA, VA, VIIB, VIII del Sistema Periódico; los preferidos son: yoduro de cobre, yoduro de bismuto, yoduro de cerio y yoduro de paladio.

20. Los compuestos apropiados para utilizarse como transportadores de oxígeno en el procedimiento según este invento son: dióxido de manganeso, los nitritos o nitratos inorgánicos elegidos entre los nitritos o nitratos alcalinos o alcalinotérreos, en particular el nitrito o el nitrato sódico; los nitritos o nitratos orgánicos elegidos entre nitrito o nitrato butílico, nitrito o nitrato amílico; los óxidos de nitrógeno elegidos entre  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ; los complejos de cobalto elegidos entre los complejos con ligantes polidentados tales como, por ejemplo, acetilacetato,

25.

bis-salicilaldehído-imino cobalto (II), etc.

5. En calidad de disolvente apropiado para formar el medio reaccional se utiliza agua o mezclas de agua con disolventes polares mezolables con agua. Los disolventes utilizados en combinación con agua son, por ejemplo: acetoni-trilo, dioxano, propilenglicol-carbonato, alquilenglicolcar-bonatos en general, alcoholes, etc.

10. La relación agua/disolvente puede variar entre 10:1 y 1:10, pero está comprendida, de preferencia entre 5:1 y 1:5.

15. El procedimiento de conformidad con este invento se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 30° y 120°C. Es posible también operar a la temperatura del ambiente, pe-ro evidentemente con detrimento de las cinéticas de reacción. La gama de temperatura preferida está comprendida entre 60° y 100°C.

20. La presión utilizada en este procedimiento puede variar dentro de amplios intervalos comprendidos entre la presión atmosférica y 100 atmósferas. La gama preferida está comprendida entre 20 y 50 atmósferas.

Para obtener buenas propiedades de selectividad en el carbonato alquilénico el pH de la mezcla reaccional no debe ser excesivamente bajo; en general se opera a un pH comprendido entre 3 y 8, pero de preferencia entre 4 y 7.

25. Las concentraciones de los reactivos y de los constituyentes del sistema catalítico no son críticos.

Las relaciones olefina/anhidrido carbónico/oxígeno puede ser las requeridas por la estequiometría de la reac-ción, pero pueden variar también dentro de intervalos bastan-

te amplios.

5. La presión parcial de la olefina, anhídrido carbónico, oxígeno debe ser tal, en cualquier caso, que no de origen a una mezcla explosiva. Así pues, parece ventajoso utilizar una presión parcial de  $\text{CO}_2$  elevada. Resulta bastante conveniente mantener lo mas baja posible la concentración del ión  $\text{J}^-$  en solución; así pues resulta util, utilizar un metal cuyo yoduro sea poco soluble.

10. La concentración del catión del metal puede variar de 0,01 a 1,5 g iones.litro<sup>-1</sup>, pero está comprendida, de preferencia, entre 0,1 y 1 g. iones.litro<sup>-1</sup>

15. Según este invento se introduce primero en la autoclave los componentes del sistema catalítico, y luego la olefina. Luego se calienta la mezcla reaccional hasta la temperatura deseada y a continuación se le adiciona  $\text{CO}_2$  y oxígeno bajo presión. En el caso que se utilice en calidad de oxidante  $\text{MnO}_2$ .

20. La absorción se inicia tan pronto como el  $\text{CO}_2$  es introducido y la presión inicial se mantiene por medio de las entradas subsiguientes de  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$ .

25. Después de casi completada la absorción se enfría la mezcla reaccional y luego se descarga. A continuación se separa la fase sólida mediante filtración y se extrae con disolventes la fase líquida, que contiene el producto deseado y el eventual intermediario de yodhidrina. El intermediario de yodhidrina puede utilizarse de nuevo como fuente de yodo para un ciclo ulterior de elaboración.

Este invento se ilustrará ahora con mayor detalle por medio de los ejemplos siguientes.

EJEMPLO 1.

5. En una autoclave esmaltada de 2,3 litros de capacidad, equipada con agitador, se introducen:
- 57 g de  $MnO_2$  (0,65 moles) recién preparado  
100 g de  $NaJ$  (0,67 moles)  
300 cc de agua  
400 cc de acetonitrilo.
10. A continuación se introducen 82 g de propileno (1,95 moles), y luego se calienta el conjunto de la mezcla hasta una temperatura de  $70^{\circ}C$ . Por último se introducen 20,5 atmósferas de  $CO_2$ .
15. La presión total de partida asciende a 35 atm. La absorción se inicia tan pronto como se introduce el  $CO_2$  y la presión se mantiene al nivel original mediante entradas subsiguientes de  $CO_2$ .
20. Cuando la absorción se demora excesivamente (o sea, después de 20 horas) se enfría la mezcla reaccional y se descarga. Se obtiene así una fase sólida y una fase líquida.
25. Después de eliminar la fase sólida mediante filtración se extrae la fase líquida por medio de un disolvente (éter). Luego se analiza la solución extraída mediante cromatografía gaseosa; el único producto reaccional que se individualiza resulta ser carbonato de propileno en una cantidad de 41 g (0,4 moles) con una selectividad casi cuantitativa con respecto al propileno consumido.
- El rendimiento en carbonato de propileno con re-

ferencia al  $MnO_2$  reducido resulta ser del 65%.

- El polvo oxidante restante del  $MnO_2$  resulta ser
- |                            |        |
|----------------------------|--------|
| como $MnO_2$ sin convertir | = 8%   |
| como $J_2$ elemental       | = 17%  |
| 5. como oxígeno gaseoso    | = 10%. |

EJEMPLO 2.

En una autoclave esmaltada de 2,3 litros equipada con agitador, se introduce:

- 53 g de  $CuI$  (0,28 moles)
10. 14 g de  $NaNO_2$  (0,2 moles)
- 600 cc de agua
- 150 cc de acetonitrilo.

- A continuación se introducen 80 g de propileno (1,9 moles), se calienta todo ello a una temperatura de 70°C y, por último, se introducen 13 atmósferas de  $CO_2$  y, a continuación, 6 atmósferas de  $O_2$ , hasta que se alcanza una presión de partida total de unas 35 atmósferas.
- 15.

- La absorción se inicia inmediatamente después de la introducción del oxígeno y se mantiene la presión al nivel inicial reintegrando el  $CO_2$  y el oxígeno en la relación de 2:1.
- 20.

- Después de 3 horas de marcha, se enfría la mezcla reaccional y se descarga; se filtra la fase sólida mientras se extrae la fase líquida con éter. El extracto se analiza mediante cromatografía gaseosa. De este modo se obtienen:
25. 12,3 g (0,12 moles) de carbonato de propileno y 7,5 g (0,04 moles) de yodhidrina propilénica. Se separa la yodhidrina propilénica y se vuelve a utilizar como una fuente de yodo para otra elaboración.

EJEMPLO 3.

En una autoclave esmaltada de 2,3 litros, equipada con agitador, se introducen:

51 g (0,27 moles) de CuI

5. 10 g de  $MgCO_3 \cdot nH_2O$

24 cc (0,2 moles) de nitrito butílico

500 cc de  $H_2O$

250 cc de acetonitrilo,

a continuación se introducen 81 g de propileno ( $\approx$  2 moles)

10. y se calienta todo ello hasta  $70^\circ C$ ; por último se introducen 13 atm. de  $CO_2$  y a continuación 6 atm. de  $O_2$ , hasta obtenerse una presión total de partida de unas 35 atmósferas.

La absorción se inicia inmediatamente después de la introducción del oxígeno y se mantiene la presión al nivel inicial mediante el reintegro de  $CO_2$  y  $O_2$  en una relación de 2:1.

15.

Después de 5 horas de marcha, se enfría la mezcla reaccional y se descarga, se separan por filtración los sólidos y se extrae la fase líquida con éter.

20.

Se analiza el extracto mediante cromatografía gaseosa y se encuentran 13 g (0,13 moles) de carbonato de propileno y 1,8 g (0,01 moles) de yodhidrina propilénica.

EJEMPLO 4.

En una autoclave esmaltada de 2,3 litros, equipada con agitador, se introducen:

25.

48 g (0,55 moles) de  $MnO_2$  recién preparado

51 g (0,27 moles) de CuI

20 g (0,24 moles) de  $NaHCO_3$

500 cc de  $H_2O$

250 cc de carbonato de propileno

a continuación se introducen 83 g ( $\sqrt{2}$  moles) de propileno y se calienta todo ello hasta  $70^\circ C$ . Por último se

5. introducen 18 atm. de  $CO_2$  hasta que se obtiene una presión inicial total de unas 35 atm.

La absorción se inicia inmediatamente y se mantiene la presión constante mediante el reintegro de  $CO_2$ .

10. Después de 9 horas de marcha se enfría la mezcla reaccional y se extraen con éter 50 cc de la solución. Se lleva a cabo sobre el extracto etéreo una determinación cuantitativa de los productos formados, y se encuentra: 41 g (0,4 moles) de carbonato de propileno y 7,3 g (0,034 moles) de yodhidrina propilénica.

15. EJEMPLO 5.

En una autoclave esmaltada de 2,3 litros equipada con agitador, se introducen:

65 g (0,75 moles) de  $MnO_2$  recién preparado

40 g (0,21 moles) de  $CuI$

20. 22 g (0,26 moles) de  $NaHCO_3$

500 cc de  $H_2O$

250 cc de acetónitrilo

luego se introducen 115 g (2,05 moles) de buten-1. Se calienta todo ello hasta una temperatura de  $70^\circ C$  y por último

25. se introducen 20 atmósferas de  $CO_2$  hasta que se obtiene una presión inicial total de unas 30 atm. La presión se mantiene constante mediante el reintegro de  $CO_2$ .

Después de 9 horas de marcha, se enfría la mezcla reaccional y se descarga, se filtra la fase sólida y se ex-

trae la fase líquida con éter. El extracto etéreo se analiza por medio de cromatografía gaseosa y se encuentran 30 g (0,26 moles) de carbonato de butileno.

EJEMPLO 6.

5. En una autoclave esmaltada de 2,3 litros, equipada con agitador, se introducen:
- 70 g (0,8 moles) de  $MnO_2$  recién preparado
  - 85 g (0,33 moles) de  $I_2$
  - 300 cc de  $H_2O$
10. 400 cc de acetonitrilo.
- A continuación se introducen 80 g (1,9 moles) de propileno y se calienta el conjunto hasta  $70^{\circ}C$ ; por último se introducen 24 atmósferas de  $CO_2$ . La presión inicial asciende a unas 35 atmósferas.
15. La absorción se inicia inmediatamente después de la introducción de  $CO_2$  y se mantiene la presión al valor inicial mediante sucesivas entradas de  $CO_2$ .
- Cuando la absorción se retarda excesivamente (o sea, después de 8 horas), se enfría la mezcla reaccional
20. y se descarga; se filtran los sólidos y se extrae la fase líquida con éter. Se analiza el extracto etéreo mediante cromatografía gaseosa; se obtienen las sustancias siguientes:
- 42 g (0,42 moles) de carbonato de propileno
25. 73,3 g (0,40 moles) de yodhidrina propilénica.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 27870 A/74 del 30 de Septiembre de 1974.

5.

1.- Procedimiento para la preparación directa de carbonatos alquilénicos, caracterizado porque se hace reaccionar una olefina cíclica o lineal, que tiene de 2 a 15 átomos de carbono, en una fase líquida, con dióxido de carbono en presencia de oxígeno o aire y de un sistema catalítico constituido por:

10.

a) yodo en forma de yodo elemental o de un yodo alcalino o alcalinotérreo, o de un yodo de un metal elegido del grupo IB, IIB, IIIA-B, IVA, VA, VIIB, VIII del sistema periódico, o en forma de yodhidrina de la olefina utilizada y

15.

b) un transportador de oxígeno constituido por dióxido de manganeso o un nitrito o nitrato, o un óxido de nitrógeno o un complejo de cobalto, a temperaturas comprendidas entre 30° y 120°C, y a presiones comprendidas entre la presión atmosférica y 100 atm., a un valor pH comprendido entre 3 y 8.

20.

2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque los metales alcalinos o alcalinotérreos son, de preferencia, Na, K, Mg, Ba.

25.

3.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de yoduros de metales se utilizan, de preferencia, yoduro de cobre, yodu-

ro de bismuto, yoduro de cerio, yoduro de paladio.

4.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el nitrito o nitrato utilizado en calidad de transportador de oxígeno se elige entre los nitritos o nitratos alcalinos o alcalinotérreos.

5.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado porque el nitrito alcalino es nitrito sódico.

6.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el nitrito o nitrato utilizado como transportador de oxígeno, es nitrito butílico.

7.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la gama de temperatura preferida está comprendida entre 60° y 100°C, y la presión está comprendida, de preferencia, entre 20 y 50 atm. y el valor pH está comprendido, de preferencia, entre 4 y 7.

8.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque las olefinas utilizadas en el procedimiento son: etileno, propeno, butenos, pentenos, octenos, ciclohexeno.

9.- Procedimiento para la preparación directa de carbonatos alquilénicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 29 de Septiembre de 1975

p.a.

JAIMESERN

P. P.

Firmado: JOSE L. MORA