

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



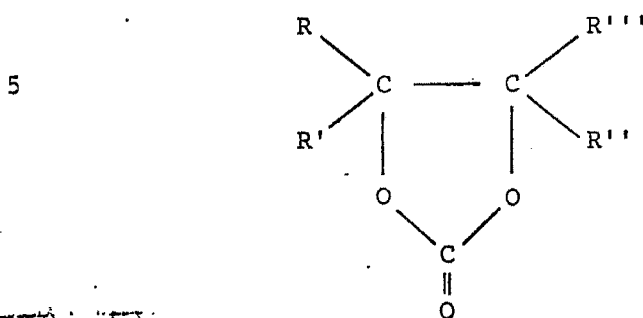
ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	20 A1
	21	446341	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		16-3-1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
21320 A/75	17-3-1975	ITALIA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ALQUILENCARBONATOS".		
71 SOLICITANTE (S)		
ANIC S.p.A., sociedad anónima italiana.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
PALERMO (Italia), Via M. Stabile, 216.		
72 INVENTOR (ES)		
Carlo Neri y Gioacchino Cipriani		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
Don JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET		

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de alquilencarbonatos, particularmente de la fórmula



10 donde R, R', R'' y R''' pueden ser hidrógeno, un radical alquilo, arilo, cicloalquilo, alquilarilo, a partir de los correspondientes alquilenóxidos, los cuales se hacen reaccionar con anhídrido carbónico en presencia de un catalizador constituido por la combinación de una sustancia prótica
15 de fórmula ROH, en la que R tiene los significados arriba indicados, con una base nitrogenada.

Es sabido que los alquilencarbonatos se sintetizan mediante empleo de catalizadores constituidos por halogenuros de tetra-alquilamonio a temperaturas de aproximada-
20 mente 200°C y presiones de CO₂ de aproximadamente 200 atmósferas. El empleo de tales catalizadores en las condiciones indicadas presenta considerables dificultades técnicas ligadas a la construcción de las instalaciones o a la aparición de problemas de corrosión debidos justamente a
25 la naturaleza química de los catalizadores.

El procedimiento según la presente invención permite la preparación de alquilencarbonatos a partir de alquilenóxidos y CO₂ en condiciones más suaves y con ausencia

absoluta de halogenuros.

Como se ha indicado más arriba, el procedimiento según la invención consiste en una reacción de inserción de CO_2 sobre el alquilenóxido en presencia de un catali-
5 zador constituido por la combinación de una sustancia
prótica de fórmula ROH con una base nitrogenada.

Ejemplos de sustancias próticas son agua, metanol, etanol, ciclohexanol, fenol, butanol, mientras que la base nitrogenada puede seleccionarse de entre trimetilamina,
10 trietilamina, piridina, dimetilnilina y otros. Es de interés el hecho de que la base nitrogenada puede también estar constituida por una resina básica nitrogenada insoluble en el medio de reacción, que generalmente es el mismo alquilenóxido en presencia de un disolvente prótico diluido
15 o no con un disolvente cualquiera que no ejerza interacción alguna.

El catalizador se emplea en cantidades tales que la cantidad del componente en defecto varía del 0,1 al 30 % en peso respecto al peso de alquilenóxido, no siendo deter-
20 minante la relación entre los dos componentes, y siendo posible trabajar con un exceso de base o de sustancia prótica, si bien esto último constituye el caso preferido.

La reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre 0°C y 200°C , preferiblemente entre $80 - 120^\circ\text{C}$, y a
25 una presión variable de 1 a 100 atmósferas, preferiblemente de 1 a 30 atmósferas; la reacción puede llevarse a cabo de manera continua o discontinua, en fase homogénea o heterogénea.

Por ejemplo, con referencia a la forma de proceder en discontinuo, se cargan el alquilenóxido, la base nitrogenada y la sustancia prótica en un autoclave y luego se introduce CO_2 a la presión deseada. La mezcla se calienta en un baño a la temperatura deseada y la presión se mantiene constante mediante alimentación de CO_2 desde una botella. Cuando no se aprecia ya absorción alguna, se descarga el autoclave y se destila el líquido: la sustancia prótica y la base nitrogenada pueden ser recuperadas y recicladas.

Por el contrario, haciendo referencia al proceso en continuo, este consiste en hacer fluir en un reactor vertical, calentado a la temperatura deseada y llenado con una resina básica no salificada, una mezcla de alquilenóxido y de sustancia prótica bajo presión de CO_2 . El efluente es condensado y luego destilado de manera que por la porción de cabeza salgan el alquilenóxido y la sustancia prótica, los cuales son reciclados al reactor por la porción de cabeza juntamente con el CO_2 , y por la porción de fondo el alquilencarbonato formado.

Todas las modalidades operativas quedarán ilustradas más detalladamente en los siguientes ejemplos, mediante los cuales no queda, sin embargo, limitado en modo alguno el alcance de la presente invención.

EJEMPLO 1

En un autoclave de 300 cc, provista de un agitador, se introdujeron 60 g de etilenóxido, 15 g de CH_3OH y

3,6 g de Et₃N.

En la mezcla se introdujo CO₂ a temperatura ambiente y a una presión de 10 kg/cm², y luego se calentó a 50°C.

La presión aumentó por efecto del calentamiento, y se
5 la mantuvo constante a su valor máximo restituyendo continuamente el CO₂ consumido. El progreso de la reacción se siguió por vía gascromatográfica.

Después de 60' de reacción se obtuvo una conversión del 30 % y un rendimiento de etilencarbonato del 29 %.

10 EJEMPLO 2

Se operó como en el ejemplo precedente, con la diferencia de que la temperatura de trabajo se mantuvo por encima de los 80°C. Después de 60' de reacción se obtuvo una conversión del 70 % y un rendimiento de etilencarbonato del
15 68 %.

EJEMPLO 3

Se operó como en el Ejemplo 1, con la diferencia de que la temperatura de trabajo se mantuvo por encima de 110°C. Después de 60' de reacción se obtuvo una conversión del
20 92 % y un rendimiento de etilencarbonato del 90 %.

EJEMPLO 4

Se operó como en el Ejemplo 1, con la diferencia de que el CO₂ se alimentó a temperatura ambiente, a una presión de 30 kg/cm², y que la temperatura de trabajo se elevó a
25 80°C.

Después de 60' de reacción se obtuvo una conversión del 83 % y un rendimiento de etilencarbonato igual al 81 %.

EJEMPLO 5

Se operó como en el Ejemplo 1, con la única diferencia de que no se añadió la trietilamina.

Después de dos horas de reacción no se pudo observar
5 el más mínimo vestigio de etilencarbonato.

EJEMPLO 6

Se operó como en el Ejemplo 1, con la única diferencia de que la mezcla de reacción estuvo exenta de CH_3OH .

Después de otras dos horas de reacción no se observó
10 el más mínimo vestigio de etilencarbonato.

EJEMPLO 7

Se operó como en el Ejemplo 2, con la diferencia de que la trietilamina fue sustituida por una cantidad equimolar de piridina.

Después de 60' de reacción se obtuvo una conversión
15 del 60 % y un rendimiento de etilencarbonato igual al 50 %.

EJEMPLO 8

Se operó como en el Ejemplo 2, con la diferencia de que la base nitrogenada estuvo constituida por una cantidad
20 equimolar de dimetilánilina.

Después de 60' de reacción se obtuvo una conversión del 68 % y un rendimiento de etilencarbonato del 65 %.

EJEMPLO 9

En un autoclave de 300 cc se introdujeron 79 g de propileno
25 óxido, 15 g de CH_3OH , 3,6 g de Et_3N .

Operando a una $T = 100^\circ\text{C}$ y a una $P = 10 \text{ kg/cm}^2$ se obtuvieron, después de 120', una conversión del 70 % y un rendimiento de propilencarbonato del 68 %.

EJEMPLO 10

Una mezcla constituida por 10 g de óxido de etileno y 15 g de CH_3OH se alimentó mediante una bomba de presión con un caudal de 20 cc/h a la porción de cabeza de un reactor donde entró en contacto con una corriente de CO_2 , también alimentada a la porción de cabeza del reactor.

Este último, previamente cargado con 50 g de resina básica (Amberlite 94 S) fue termostatzado a 80°C y sometido a una presión de 30 kg/cm^2 .

El efluente del fondo del reactor fue condensado y analizado con respecto al etilencarbonato.

Se obtuvo una productividad horaria, por kg de catalizador, igual a 0,54 kg de etilencarbonato.

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 fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente N^o 21320 A/75, depositada en Italia en 17 de Marzo de 1975, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales 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:

1^a.- Procedimiento para la preparación de alquilen-carbonatos, particularmente de la fórmula

tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de nueve hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 16 de Marzo de 1976.

ANIC S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODET
P. O. Fdo.: E. Ferrenholo Colón

