

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 600**

51 Int. Cl.:
C07C 68/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08005831 .6**
96 Fecha de presentación: **27.03.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2008990**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.12.2008**

54 Título: **Método para preparar carbonatos orgánicos**

30 Prioridad:
28.05.2007 TW 96118917

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.05.2012

73 Titular/es:
**CHINA PETROCHEMICAL DEVELOPMENT
CORPORATION
10-11 F., NO.12, DONGSING ROAD SONGSHAN
DISTRICT
TAIPEI CITY, TW**

72 Inventor/es:
**Chen, Min-Sheng;
Tsai, Chia-Jung y
Chang, Chih-Wei**

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 381 600 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

Método para preparar carbonatos orgánicos.

1. Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para preparar carbonatos orgánicos, y más particularmente, a un método para preparar carbonatos orgánicos a partir de un compuesto de alcohol.

2. Descripción de la técnica relacionada

10 Los carbonatos orgánicos encuentran uso como disolvente, lubricante, plastificante y monómero para vidrios orgánicos, y se han usado en procesos de metilación y carbonilación para preparar isocianatos, poliuretanos y policarbonatos. Además, se han usado carbonatos orgánicos como aditivo antiexplosivo para gasolina o combustibles más pesados que la gasolina.

15 Convencionalmente, los carbonatos orgánicos se sintetizan mediante fosgenación de metanol (ruta de fosgeno). Sin embargo, el fosgeno es un producto químico tóxico y provoca corrosión en el reactor, por tanto la ruta de fosgeno se ha reemplazado gradualmente por la carbonilación oxidativa de un alcohol en presencia de monóxido de carbono y oxígeno (ruta de carbonilación oxidativa) en los últimos años. En comparación con la ruta de fosgeno, la ruta de carbonilación oxidativa tiene ventajas tales como fácil adquisición de materiales de partida, procedimientos sintéticos sencillos, menos contaminación ambiental y menor coste de producción.

20 La carbonilación oxidativa de un alcohol puede realizarse o bien en fase gaseosa o bien en fase líquida. Para la carbonilación oxidativa en fase gaseosa de alcoholes, se da a conocer un ejemplo representativo por la patente estadounidense 5.162.563, que comprende poner en contacto monóxido de carbono con un éster de ácido nitroso en una fase de vapor en presencia de un catalizador sólido, por ejemplo, PdCl₂ combinado con cobre.

25 Para la carbonilación oxidativa en fase líquida de alcoholes, se han propuesto diversos catalizadores o sistemas de catalizador. Por ejemplo, el documento EP0460732 da a conocer el uso de cloruro cuproso (CuCl) como catalizador. La patente estadounidense n.º 4.218.391 y la patente estadounidense 4.318.862 dan a conocer un catalizador que comprende una sal de un metal que pertenece a los grupos IB, IIB y VIII B de la tabla periódica, preferiblemente las sales de cobre monovalente (por ejemplo CuCl y CuBr). En el procedimiento de estas patentes, con el fin de elevar la velocidad de reacción, es necesario usar una alta concentración de cloruro cuproso; sin embargo, tal concentración alta de cloruro cuproso puede provocar corrosión en el reactor. Para resolver este problema, se dota al reactor de un revestimiento de vidrio en su pared interna. Sin embargo, la presencia de un revestimiento de vidrio agrandaría el reactor, lo que era indeseable desde el punto de vista de la utilización de espacio.

30 La patente china CN 1197792 da a conocer un sistema de catalizador de dos componentes para la carbonilación oxidativa en fase líquida de alcoholes, que comprende cloruro cuproso como catalizador y una sal inorgánica tal como MgCl₂, CaCl₂, ZnCl₂, KCl, etc. como aditivo. La patente japonesa n.º 54-24827 da a conocer un sistema de catalizador de dos componentes similar que incluye óxido cuproso como catalizador y un haluro de metal alcalino o metal alcalinotérreo como aditivo. Aunque estos sistemas de catalizador de dos componentes pueden aumentar la solubilidad de CuCl en el medio de reacción, tienen todavía el problema de corrosión en el reactor.

35 La patente estadounidense n.º 4.370.275 da a conocer un catalizador que comprende como componentes esenciales, (a) cobre y/o iones de cobre, (b) uno o más aniones seleccionados de anión óxido, anión hidróxido y anión carbonato, (c) iones haluro, y (d) una o más bases nitrogenadas. Un sistema de catalizador representativo del mismo comprende Cu(II)O, Cu(II)Cl₂ y piridina.

40 Los catalizadores dados a conocer anteriormente no son todavía satisfactorios dado que el rendimiento de carbonatos orgánicos es bajo y/o puede producirse corrosión en el reactor. Por tanto, se desea un método para preparar carbonatos orgánicos, que pueda aumentar la velocidad de reacción y el rendimiento así como reducir el problema de corrosión en el reactor.

Sumario de la invención

45 Es un objeto de la presente invención proporcionar un método para preparar carbonatos orgánicos en el que se potencia la actividad del catalizador.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para preparar carbonatos orgánicos con alto rendimiento.

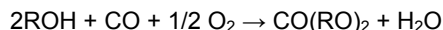
50 Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un método para preparar carbonatos orgánicos con corrosión reducida en el reactor.

Para lograr los objetos mencionados y otros, la presente invención proporciona un método para preparar carbonatos orgánicos que comprende someter un compuesto de alcohol a carbonilación oxidativa en presencia de monóxido de carbono, oxígeno y un sistema catalítico de fase líquida, para formar carbonatos orgánicos, en el que el sistema

5 catalítico de fase líquida incluye al menos un catalizador seleccionado de catalizadores de cobre, al menos un aditivo seleccionado de un compuesto monocíclico o dicíclico que contiene uno o dos átomos de nitrógeno y al menos un líquido iónico compuesto por un catión, que tiene una estructura heterocíclica que contiene nitrógeno, y un anión. A través del uso del aditivo y el líquido iónico, puede potenciarse la actividad y el funcionamiento del catalizador, y puede obtenerse una velocidad de reacción y un rendimiento superiores.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

10 El método de la presente invención comprende someter un compuesto de alcohol ROH (en el que R representa un grupo alquilo, arilo, alquilarilo o aralquilo opcionalmente sustituido) a carbonilación oxidativa en presencia de monóxido de carbono, oxígeno y un sistema catalítico de fase líquida, para formar carbonatos orgánicos ((RO)₂CO). La reacción se muestra tal como sigue:



15 Los compuestos de alcohol usados en el método según la presente invención pueden ser alcoholes alifáticos lineales, ramificados o cíclicos que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, un compuesto aromático monohidroxilado que tiene de 6 a 30 átomos de carbono o un compuesto aromático multihidroxilado que tiene de 6 a 30 átomos de carbono. Los ejemplos de estos compuestos alcohol incluyen, pero no se limitan a, metanol, etanol, propanol, butanol y fenilmetanol. En una realización, se somete metanol a carbonilación oxidativa en presencia de monóxido de carbono y oxígeno, para formar carbonato de dimetilo.

20 El sistema catalítico de fase líquida usado en esta invención incluye al menos un catalizador de cobre, al menos un aditivo seleccionado de un compuesto monocíclico o dicíclico que contiene uno o dos átomos de nitrógeno y al menos un líquido iónico compuesto por un catión, que tiene una estructura heterocíclica que contiene nitrógeno, y un anión.

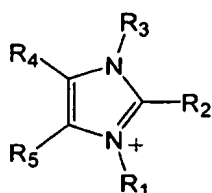
25 Los catalizadores usados en el sistema catalítico de fase líquida según la presente invención son catalizadores de cobre. Los ejemplos del catalizador de cobre incluyen, pero no se limitan a, haluros cúpricos y/o haluros cuprosos, tales como cloruro cúprico, cloruro cuproso, bromuro cuproso, yoduro cuproso; y dimetóxido de cobre (II).

En general, la cantidad del catalizador es del 0,1 al 30% en peso, preferiblemente del 0,1 al 10% en peso, basado en el peso total de la mezcla de reacción que comprende el compuesto de alcohol, el catalizador, el aditivo y el líquido iónico. Además, el catalizador de cobre se usa habitualmente a una concentración (calculada en cobre) de 1 a 50000 ppm, preferiblemente de 2000 a 30000 ppm.

30 El sistema catalítico de fase líquida usado en el método de esta invención incluye al menos un aditivo, seleccionado de un compuesto monocíclico o dicíclico que contiene uno o dos átomos de nitrógeno, para potenciar la razón de conversión del compuesto de alcohol y la selectividad de la reacción. Los ejemplos del aditivo incluyen, pero no se limitan a, compuestos de imidazol, compuestos de bencimidazol, compuestos de bencimidazol, compuestos de biperidilo, compuestos de piridina, compuestos de piridazina, compuestos de pirimidina o compuestos de pirazina, que pueden estar no sustituidos o sustituidos con halógeno, nitro, ciano, amino, alquilo C₁₋₁₂, alquilamino C₁₋₁₂, alcoxilo C₁₋₁₂, alcanóilo C₁₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquiloxilo C₃₋₁₂, cicloalquilacilo C₃₋₁₂, arilo C₆₋₂₀, arilalquilo C₇₋₂₀ o alquilarilo C₇₋₂₀, en los que alquilo C₁₋₁₂, alquilamino C₁₋₁₂, alcoxilo C₁₋₁₂, alcanóilo C₁₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₂₀, cicloalquiloxilo C₃₋₂₀, cicloalquilacilo C₃₋₂₀, arilo C₆₋₂₀, arilalquilo C₇₋₂₀ y alquilarilo C₇₋₂₀ pueden estar sustituidos además con halógeno, nitro y/o ciano. Los ejemplos del aditivo incluyen 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 2-isopropilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 4,5-difenilimidazol, piridina, 2,2'-bipiridilo y 2-aminobencimidazol.

45 En el método según la presente invención, el sistema catalítico de fase líquida puede incluir un aditivo o la mezcla de más de un aditivo. Habitualmente, el aditivo se añade en una cantidad de tanto como de 0,1 a 10 veces, preferiblemente de 0,2 a 5 veces los moles del catalizador. Generalmente, la cantidad del aditivo es del 0,1 al 30% en peso, preferiblemente del 0,1 al 10% en peso, basado en el peso total de la mezcla de reacción que comprende el compuesto de alcohol, el catalizador, el aditivo y el líquido iónico.

El sistema catalítico de fase líquida según la invención incluye al menos un líquido iónico compuesto por un catión y un anión, en el que el catión tiene una estructura heterocíclica que contiene nitrógeno, por ejemplo, una estructura heterocíclica de 5 ó 6 miembros que contiene uno o dos átomos de nitrógeno. En una realización preferida, el catión que forma el líquido iónico tiene una estructura que se muestra mediante la siguiente fórmula (I);



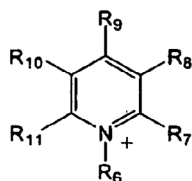
(I)

en la que,

R₁ y R₃ son, independientemente, alquilo C₁₋₁₂, alquilamino C₁₋₁₂, alcoxilo C₁₋₁₂, alcanóilo C₁₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₂₀, cicloalquiloxilo C₃₋₂₀, cicloalquilacilo C₃₋₂₀, arilo C₆₋₂₀, arilalquilo C₇₋₂₀ o alquilarilo C₇₋₂₀, cada uno de estos grupos puede estar sustituido además con halógeno, nitro y/o ciano; y

5 R₂, R₄ y R₅ son, independientemente, hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, amino, alquilo C₁₋₁₂, alquilamino C₁₋₁₂, alcoxilo C₁₋₁₂, alcanóilo C₁₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₂₀, cicloalquiloxilo C₃₋₂₀, cicloalquilacilo C₃₋₂₀, arilo C₆₋₂₀, arilalquilo C₇₋₂₀ o alquilarilo C₇₋₂₀, en los que alquilo C₁₋₁₂, alquilamino C₁₋₁₂, alcoxilo C₁₋₁₂, alcanóilo C₁₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₂₀, cicloalquiloxilo C₃₋₂₀, cicloalquilacilo C₃₋₂₀, arilo C₆₋₂₀, arilalquilo C₇₋₂₀ o alquilarilo C₇₋₂₀ pueden estar sustituidos además con halógeno, nitro y/o ciano.

10 En otra realización preferida, el catión que forma el líquido iónico tiene una estructura que se muestra mediante la siguiente fórmula (II);



(II)

en la que,

15 R₆ representa alquilo C₁₋₁₂, alquilamino C₁₋₁₂, alcoxilo C₁₋₁₂, alcanóilo C₁₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₂₀, cicloalquiloxilo C₃₋₂₀, cicloalquilacilo C₃₋₂₀, arilo C₆₋₂₀, arilalquilo C₇₋₂₀ o alquilarilo C₇₋₂₀, cada uno de estos grupos puede estar sustituido además con halógeno, nitro y/o ciano; y

20 R₇, R₈, R₉, R₁₀ y R₁₁ son, independientemente, hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, amino, alquilo C₁₋₁₂, alquilamino C₁₋₁₂, alcoxilo C₁₋₁₂, alquilacilo C₁₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₂₀, cicloalquiloxilo C₃₋₂₀, cicloalquilacilo C₃₋₂₀, arilo C₆₋₂₀, arilalquilo C₇₋₂₀ o alquilarilo C₇₋₂₀, en los que alquilo C₁₋₁₂, alquilamino C₁₋₁₂, alcoxilo C₁₋₁₂, alquilacilo C₁₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₂₀, cicloalquiloxilo C₃₋₂₀, cicloalquilacilo C₃₋₂₀, arilo C₆₋₂₀, arilalquilo C₇₋₂₀ y alquilarilo C₇₋₂₀ pueden estar sustituidos además con halógeno, nitro y/o ciano.

25 En la memoria descriptiva, el término “halógeno” se refiere a flúor, cloro, bromo o yodo. El término “alquilo” se refiere a un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono. El término “alquilamino” se refiere a un grupo alquilamino lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono. El término “alcoxilo” se refiere a un grupo alcoxilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono. El término “alcanóilo” se refiere a un grupo alcanóilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 12, preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono. El término “cicloalquilo C₃₋₂₀” se refiere a un grupo alquilo cíclico que tiene de 3 a 20, preferiblemente de 3 a 12 átomos de carbono. El término “cicloalquiloxilo” se refiere a un cicloalquiloxilo que tiene de 3 a 20, preferiblemente de 3 a 12 átomos de carbono. El término “cicloalquilacilo C₃₋₂₀” se refiere a un cicloalquilacilo que tiene de 3 a 20, preferiblemente de 3 a 12 átomos de carbono. El término “arilo” se refiere a un grupo arilo que tiene de 6 a 20, preferiblemente de 6 a 12 átomos de carbono. El término “arilalquilo” se refiere a un grupo arilalquilo que tiene de 7 a 20, preferiblemente de 7 a 12 átomos de carbono. El término “alquilarilo C₇₋₂₀” se refiere a un grupo alquilarilo que tiene de 7 a 20, preferiblemente de 7 a 12 átomos de carbono.

35 Los ejemplos del anión que forma el líquido iónico incluyen, pero no se limitan a, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, PF₆⁻, SCN⁻, HSO₄⁻, CH₃SO₃⁻, CH₃SO₄⁻, AlCl₄⁻, Al₂Cl₇⁻, Al₃Cl₁₀⁻, CH₃CH₂SO₄⁻, CuCl₂⁻, Cu₂Cl₃⁻ o BF₄⁻, preferiblemente Cl⁻, Br⁻, PF₆⁻ o BF₄⁻.

40 El sistema catalítico de fase líquida según la presente invención puede incluir un líquido iónico o una mezcla de una pluralidad de líquidos iónicos. La cantidad del líquido iónico es habitualmente del 0,1 al 80% en peso, preferiblemente del 1 al 40% en peso, basado en el peso total de la mezcla de reacción que comprende el compuesto de alcohol, el catalizador, el aditivo y el líquido iónico.

Debido al uso del líquido iónico, pueden evitarse los efectos no deseados de disolventes volátiles; además, puede aumentarse adicionalmente la actividad del catalizador, la selectividad de la reacción y el rendimiento de carbonatos orgánicos.

45 La carbonilación oxidativa de alcohol se lleva a cabo habitualmente a una temperatura de 60°C a 200°C, preferiblemente de 100°C a 140°C, y a una presión de 0,98 a 7,84 MPa, preferiblemente de 1,96 a 2,94 MPa.

Las siguientes realizaciones ilustran adicionalmente las características y los efectos de la invención, pero la invención no se limita a las mismas.

Ejemplo

La razón de conversión, la selectividad y el rendimiento en los ejemplos se calculan tal como sigue:

$$\text{Razón de conversión (\%)} = \text{alcohol consumido (mol)} / \text{alimentación de alcohol (mol)} \times 100\%$$

$$\text{Selectividad (\%)} = 2 \times \text{carbonatos orgánicos producidos (mol)} / \text{alcohol consumido (mol)} \times 100\%$$

$$\text{Rendimiento (\%)} = \text{razón de conversión (\%)} \times \text{selectividad (\%)} \times 100\%$$

5 Ejemplo comparativo 1

Se alimentaron metanol y cloruro cuproso en una cantidad tal como se enumera en la tabla 1 a un reactor de alta presión, revestido de teflón, hecho de acero inoxidable de 1 l dotado de un agitador. Se introdujo el gas nitrógeno en el reactor para reemplazar el aire en el mismo. Tras presurizarse el sistema de reacción con nitrógeno hasta 2,45 MPa y calentarse hasta 120°C, se introdujo en el reactor una mezcla de monóxido de carbono y gas oxígeno con agitación. La concentración del catalizador de cloruro cuproso era de 16492 ppm (calculada en Cu). Tras llevarse a cabo la reacción durante 1 hora, se analizó el producto mediante cromatografía de gases. Se calcularon la razón de conversión de metanol, la selectividad de la reacción y el rendimiento de carbonato de dimetilo y se notifican en la tabla 1.

15 Ejemplo comparativo 2

Se alimentaron metanol, cloruro cuproso (como catalizador) y 2-metilimidazol (como aditivo) en una cantidad tal como se enumera en la tabla 1 a un reactor de alta presión, revestido de teflón, hecho de acero inoxidable de 1 l dotado de un agitador. Se introdujo el gas nitrógeno en el reactor para reemplazar el aire en el mismo. Tras presurizarse el sistema de reacción con nitrógeno hasta 2,45 MPa y calentarse hasta 120°C, se introdujo en el reactor una mezcla de monóxido de carbono y gas oxígeno con agitación. La concentración del catalizador de cloruro cuproso era de 16492 ppm (calculada en Cu). Tras llevarse a cabo la reacción durante 1 hora, se analizó el producto mediante cromatografía de gases. Se calcularon la razón de conversión de metanol, la selectividad de la reacción y el rendimiento de carbonato de dimetilo y se notifican en la tabla 1.

25 Ejemplo 1

Se alimentaron metanol, cloruro cuproso, 2-metilimidazol (como aditivo) y cloruro de 1-butil-3-metilimidazolío ([Bmim][Cl]) (como líquido iónico) en una cantidad tal como se enumera en la tabla 1 a un reactor de alta presión, revestido de teflón, hecho de acero inoxidable de 1 l dotado de un agitador. Se introdujo el gas nitrógeno en el reactor para reemplazar el aire en el mismo. Tras presurizarse el sistema de reacción con nitrógeno hasta 2,45 MPa y calentarse hasta 120°C, se introdujo en el reactor una mezcla de monóxido de carbono y gas oxígeno. La concentración del catalizador de cloruro cuproso era de 16492 ppm (calculada en Cu). Tras reaccionar durante 1 hora, se analizó el producto mediante cromatografía de gases. Se calcularon la razón de conversión de metanol, la selectividad de la reacción y el rendimiento de carbonato de dimetilo y se notifican en la tabla 1.

30 Ejemplos 2 a 9

Se repitieron los procedimientos del ejemplo 1 excepto porque se variaron el tipo y la cantidad del aditivo y/o el líquido iónico tal como se enumera en la tabla 1. Tras llevarse a cabo la reacción durante 1 hora, se analizó el producto mediante cromatografía de gases. Se calcularon la razón de conversión de metanol, la selectividad de la reacción y el rendimiento de carbonato de dimetilo y se notifican en la tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Metanol (% en peso)	97,3	91,2	80,4	79,4	78,5	75	80,8	79,1	77,2	77,7	72,3
Cloruro cuproso (% en peso)	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
2-metilimidazol (% en peso)		6,1	6,1					6,1	6,1	6,1	
Cloruro de 1,2-dimetilimidazol (% en peso)				7,1							
2-isopropilimidazol (% en peso)					8,0						
2,2'-bipiridilo (% en peso)						11,5					11,5
Piridina (% en peso)							5,7				
[Bmim][Cl] ¹ (% en peso)			10,8	10,8	10,8	10,8	10,8				
[BMmim][Cl] ² (% en peso)								12,1			
[Bmim][BF ₄] ³ (% en peso)									14,0		
[Pi][Br] ⁴ (% en peso)										13,5	13,5
Peso total de la mezcla de reacción	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

(continuación)

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
CO (%)	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87
O ₂ (%)	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
Razón de conversión (%)	14,8	24,14	32,4	31,2	26,9	31,1	31,9	27,3	29,9	31,7	28,7
Selectividad (%)	79,4	79,25	96,0	92,7	78,1	88,6	99,0	78,6	89,8	96,5	87,9
Rendimiento (%)	11,8	19,13	31,1	28,9	21,0	27,6	31,6	21,5	26,9	30,6	25,2

* 1 [Bmim][Cl] representa cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio

* 2 [Bmim][Cl] representa cloruro de 1-butil-2,3- dimetilimidazolio

* 3 [Bmim][BF₄] representa tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio

*4 [P⁺] [Br⁻] representa bromuro de 1-butilpiridinio

Tal como se muestra en la tabla 1, en comparación con los ejemplos comparativos en los que no se añadió líquido iónico, el método según la presente invención tiene un aumento de la razón de conversión y selectividad superior de la reacción y por tanto puede obtenerse un rendimiento de carbonato de dimetilo superior.

Ejemplo 10

- 5 Se alimentaron metanol, cloruro cuproso, 2-metilimidazol (como aditivo) y cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim] [C1]) (como líquido iónico) en una cantidad tal como se enumera en la tabla 2 a un reactor de alta presión, revestido de teflón, hecho de acero inoxidable de 1 l dotado de un agitador. Se introdujo el gas nitrógeno en el reactor para reemplazar el aire en el mismo. Tras presurizarse el sistema de reacción con nitrógeno hasta 2,45 MPa y calentarse hasta 120°C, se introdujo en el reactor una mezcla de monóxido de carbono y gas oxígeno. La concentración del catalizador de cloruro cuproso era de 16492 ppm (calculada en Cu). Tras llevarse a cabo la reacción durante 1 hora,
- 10 se analizó el producto mediante cromatografía de gases. Se calcularon la razón de conversión de metanol, la selectividad de la reacción y el rendimiento de carbonato de dimetilo y se notifican en la tabla 2.

Tabla 2

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 1	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17
Metanol (% en peso)	97,3	91,2	80,4	84,4	78,1	77,7	81,2	59,5	80,4	80,4	80,4
Cloruro cuproso (% en peso)	2,7	2,7	2,7	2,7		5,4	1,9	1,9	2,7	2,7	2,7
Yoduro cuproso (% en peso)					5,0						
2-metilimidazol (% en peso)		6,1	6,1	2,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1
[Bmim][Cl] ⁻¹ (% en peso)			10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	32,5	10,8	10,8	10,8
Peso total de mezcla de reacción	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CO (%)	87	87	87	87	87	79	90	90	87	87	87
O ₂ (%)	13	13	13	13	13	21	10	10	13	13	13
Razón de conversión (%)	14,8	24,14	32,4	31,1	27,5	25,6	22,9	23,6	30,3	22,0	30,6
Selectividad (%)	79,4	79,25	96,0	93,4	81,7	66,8	87,7	90,0	90,9	84,5	91,8
Rendimiento (%)	11,8	19,13	31,1	29,0	22,5	17,1	20,1	21,2	27,5	18,6	28,1

Ejemplo 11

5 Se alimentaron metanol, yoduro cuproso, 2-metilimidazol (como aditivo) y cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][Cl]) (como líquido iónico) en una cantidad tal como se enumera en la tabla 2 a un reactor de alta presión, revestido de teflón, hecho de acero inoxidable de 1 l dotado de un agitador. Se introdujo el gas nitrógeno en el reactor para reemplazar el aire en el mismo. Tras presurizarse el sistema de reacción con nitrógeno hasta 2,45 MPa y calentarse hasta 120°C, se introdujo en el reactor una mezcla de monóxido de carbono y gas oxígeno. La concentración del catalizador de yoduro cuproso era de 16492 ppm (calculada en Cu). Tras llevarse a cabo la reacción durante 1 hora, se analizó el producto mediante cromatografía de gases. Se calcularon la razón de conversión de metanol, la selectividad de la reacción y el rendimiento de carbonato de dimetilo y se notifican en la tabla 2.

10 Ejemplo 12

15 Se alimentaron metanol, cloruro cuproso, 2-metilimidazol (como aditivo) y cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][Cl]) (como líquido iónico) en una cantidad tal como se enumera en la tabla 2 a un reactor de alta presión, revestido de teflón, hecho de acero inoxidable de 1 l dotado de un agitador. Se introdujo el gas nitrógeno en el reactor para reemplazar el aire en el mismo. Tras presurizarse el sistema de reacción con nitrógeno hasta 2,45 MPa y calentarse hasta 120°C, se introdujo en el reactor una mezcla de monóxido de carbono y gas oxígeno. La concentración del catalizador de cloruro cuproso era de 33163 ppm (calculada en Cu). Tras llevarse a cabo la reacción durante 1 hora, se analizó el producto mediante cromatografía de gases. Se calcularon la razón de conversión de metanol, la selectividad de la reacción y el rendimiento de carbonato de dimetilo y se notifican en la tabla 2.

Ejemplos 13, 14

20 Se alimentaron metanol, cloruro cuproso, 2-metilimidazol (como aditivo) y cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][Cl]) (como líquido iónico) en una cantidad tal como se enumera en la tabla 2 a un reactor de alta presión, revestido de teflón, hecho de acero inoxidable de 1 l dotado de un agitador. Se introdujo el gas nitrógeno en el reactor para reemplazar el aire en el mismo. Tras presurizarse el sistema de reacción con nitrógeno hasta 2,45 MPa y calentarse hasta 120°C, se introdujo en el reactor una mezcla de monóxido de carbono y gas oxígeno. La concentración del catalizador, cloruro cuproso, era de 11676 ppm. Tras llevarse a cabo la reacción durante 1 hora, se analizó el producto mediante cromatografía de gases. Se calcularon la razón de conversión de metanol, la selectividad de la reacción y el rendimiento de carbonato de dimetilo y se notifican en la tabla 2.

Ejemplo 15

30 Se repitieron los procedimientos del ejemplo 1 excepto porque se elevó la temperatura del sistema de reacción hasta 140°C. Tras llevarse a cabo la reacción durante 1 hora, se analizó el producto mediante cromatografía de gases. Se calcularon la razón de conversión de metanol, la selectividad de la reacción y el rendimiento de carbonato de dimetilo y se notifican en la tabla 2.

Ejemplo 16

35 Se repitieron los procedimientos del ejemplo 1 excepto porque se redujo la presión del sistema de reacción hasta 1,96 MPa. Tras llevarse a cabo la reacción durante 1 hora, se analizó el producto mediante cromatografía de gases. Se calcularon la razón de conversión de metanol, la selectividad de la reacción y el rendimiento de carbonato de dimetilo y se notifican en la tabla 2.

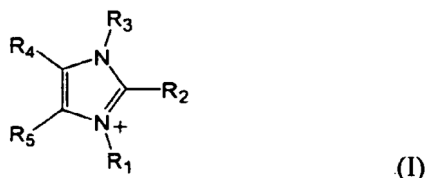
Ejemplo 17

40 Se repitieron los procedimientos del ejemplo 1 excepto porque se elevó la presión del sistema de reacción hasta 2,94 MPa. Tras llevarse a cabo la reacción durante 1 hora, se analizó el producto mediante cromatografía de gases. Se calcularon la razón de conversión de metanol, la selectividad de la reacción y el rendimiento de carbonato de dimetilo y se notifican en la tabla 2.

45 Tal como se muestra en la tabla 2, el uso de yoduro cuproso como catalizador (ejemplo 11) también eleva la razón de conversión de metanol y la selectividad de la reacción. Además, el aumento de la cantidad de líquido iónico en el sistema de reacción como en los ejemplos 13 y 14 también eleva la razón de conversión de metanol, la selectividad de la reacción y el rendimiento de carbonato de dimetilo.

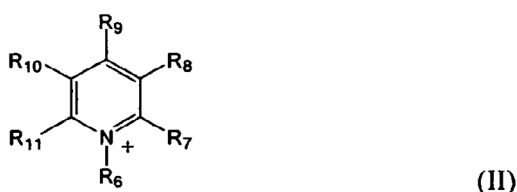
REIVINDICACIONES

1. Método para preparar carbonatos orgánicos que comprende someter un compuesto de alcohol a carbonilación oxidativa en presencia de monóxido de carbono, oxígeno y un sistema catalítico de fase líquida, para formar un carbonato orgánico, en el que el sistema catalítico de fase líquida incluye al menos un catalizador seleccionado de catalizadores de cobre, al menos un aditivo seleccionado de un compuesto monocíclico o dicíclico que contiene uno o dos átomos de nitrógeno, y al menos un líquido iónico compuesto por un catión, que tiene una estructura heterocíclica que contiene nitrógeno, y un anión.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de alcohol se selecciona del grupo que consiste en un alcohol alifático que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, un compuesto aromático monohidroxilado que tiene de 6 a 30 átomos de carbono y un compuesto aromático multihidroxilado que tiene de 6 a 30 átomos de carbono.
3. Método según la reivindicación 2, en el que el compuesto de alcohol se selecciona del grupo que consiste en metanol, etanol, propanol y butanol.
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador es haluro cúprico y/o haluro cuproso.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador se selecciona del grupo que consiste en cloruro cúprico, cloruro cuproso, bromuro cuproso, yoduro cuproso, dimetóxido de cobre (II) y una mezcla de los mismos.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador se usa en una cantidad del 0,1 al 30% en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción.
7. Método según la reivindicación 1, en el que el aditivo se selecciona del grupo que consiste en un compuesto de imidazol, un compuesto de bencimidazol, un compuesto de piridina, un compuesto de biperidilo, un compuesto de piridazina, un compuesto de pirimidina, un compuesto de pirazina y una mezcla de los mismos.
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aditivo se usa en una cantidad del 0,1 al 30% en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción.
9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catión del líquido iónico tiene una estructura heterocíclica de 5 ó 6 miembros que tiene 1 ó 2 átomos de nitrógeno.
10. Método según la reivindicación 9, en el que el catión del líquido iónico tiene una estructura de fórmula (I):



en la que,

- 30 R_1 y R_3 son, independientemente, alquilo C_{1-12} , alquilamino C_{1-12} , alcoxilo C_{1-12} , alcanofilo C_{1-12} , cicloalquilo C_{3-20} , cicloalquiloxilo C_{3-20} , cicloalquilacilo C_{3-20} , arilo C_{6-20} , arilalquilo C_{7-20} o alquilarilo C_{7-20} , cada uno de estos grupos puede estar sustituido además con halógeno, nitro y/o ciano; y
- 35 R_2 , R_4 y R_5 son, independientemente, hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, amino, alquilo C_{1-12} , alquilamino C_{1-12} , alcoxilo C_{1-12} , alcanofilo C_{1-12} , cicloalquilo C_{3-20} , cicloalquiloxilo C_{3-20} , cicloalquilacilo C_{3-20} , arilo C_{6-20} , arilalquilo C_{7-20} o alquilarilo C_{7-20} , en los que alquilo C_{1-12} , alquilamino C_{1-12} , alcoxilo C_{1-12} , alcanofilo C_{1-12} , cicloalquilo C_{3-20} , cicloalquiloxilo C_{3-20} , cicloalquilacilo C_{3-20} , arilo C_{6-20} , arilalquilo C_{7-20} o alquilarilo C_{7-20} pueden estar sustituidos además con halógeno, nitro y/o ciano.
11. Método según la reivindicación 9, en el que el catión del líquido iónico tiene una estructura de fórmula (II):



en la que,

R₆ representa alquilo C₁₋₁₂, alquilamino C₁₋₁₂, alcoxilo C₁₋₁₂, alcanóilo C₁₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₂₀, cicloalquiloxilo C₃₋₂₀, cicloalquilacilo C₃₋₂₀, arilo C₆₋₂₀, arilalquilo C₇₋₂₀ o alquilarilo C₇₋₂₀, cada uno de estos grupos puede estar sustituido además con halógeno, nitro y/o ciano; y

- 5 R₇, R₈, R₉, R₁₀ y R₁₁ son, independientemente, hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, amino, alquilo C₁₋₁₂, alquilamino C₁₋₁₂, alcoxilo C₁₋₁₂, alquilacilo C₁₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₂₀, cicloalquiloxilo C₃₋₂₀, cicloalquilacilo C₃₋₂₀, arilo C₆₋₂₀, arilalquilo C₇₋₂₀ o alquilarilo C₇₋₂₀, en los que alquilo C₁₋₁₂, alquilamino C₁₋₁₂, alcoxilo C₁₋₁₂, alquilacilo C₁₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₂₀, cicloalquiloxilo C₃₋₂₀, cicloalquilacilo C₃₋₂₀, arilo C₆₋₂₀, arilalquilo C₇₋₂₀ y alquilarilo C₇₋₂₀ pueden estar sustituidos además con halógeno, nitro y/o ciano.
- 10 12. Método según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que el catión del líquido iónico se selecciona del grupo que consiste en catión piridinio sustituido con alquilo y catión imidazolio sustituido con alquilo.
13. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el anión del líquido iónico se selecciona del grupo que consiste en F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, PF₆⁻, SCN⁻, HSO₄⁻, CH₃SO₃⁻, CH₃SO₄⁻, AlCl₄⁻, Al₂Cl₇⁻, Al₃Cl₁₀⁻, CH₃CH₂SO₄⁻, CuCl₂⁻, Cu₂Cl₃⁻ y BF₄⁻.
- 15 14. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el líquido iónico se usa en una cantidad del 0,1 al 80% en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción.
15. Método según la reivindicación 14, en el que el líquido iónico se usa en una cantidad del 1 al 40% en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción.
- 20 16. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la carbonilación oxidativa del compuesto de alcohol se lleva a cabo a una temperatura de 60°C a 200°C.
17. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la carbonilación oxidativa del compuesto de alcohol se lleva a cabo a una presión de 0,98 Mpa a 7,84 Mpa.