

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 468**

51 Int. Cl.:

C07C 68/00 (2006.01)

C07C 69/96 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08150322 .9**

96 Fecha de presentación: **16.01.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **1947080**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.07.2008**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de carbonato de dialquilo**

30 Prioridad:

17.01.2007 TW 96101693

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

11.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

11.12.2012

73 Titular/es:

**CHINA PETROCHEMICAL DEVELOPMENT
CORPORATION (100.0%)
10-11 F., NO.12, DONGSING ROAD SONGSHAN
DISTRICT
TAIPEI CITY, TW**

72 Inventor/es:

**CHANG, CHIH-WEI;
 TSAI, CHIA-JUNG y
 CHEN, YING-TIEN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 392 468 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

Procedimiento para la preparación de carbonato de dialquilo

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La invención se refiere a procedimientos para la preparación de un carbonato de dialquilo usando alcohol como material de partida, y más particularmente a un procedimiento para la preparación de un carbonato de dialquilo mediante la carbonilación oxidativa de un alcohol.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 El carbonato de dimetilo es un producto extremadamente versátil que encuentra uso como un disolvente orgánico o un reaccionante (un sustituto del fosgeno) en la síntesis de otros carbonatos de alquilo o arilo, que son útiles como lubricantes sintéticos, disolventes, plastificantes y monómeros para vidrios orgánicos, y en reacciones de metilación y carbonilación para preparar isocianatos, poliuretanos y policarbonatos. El carbonato de dimetilo también tiene otras aplicaciones. Por ejemplo, la patente de EE. UU. Nº 2.331.386 divulga el uso de carbonato de dimetilo u otros carbonatos orgánicos o una mezcla de carbonato orgánico y éter (especialmente metil-t-butil-éter) como un aditivo antiexplosivo para gasolina o combustibles más pesados que la gasolina.

- 15 Convencionalmente, el carbonato de dimetilo se sintetiza mediante la fosgenación de metanol (ruta del fosgeno). Sin embargo, puesto que el fosgeno es un producto químico tóxico y provoca corrosión en el reactor, la ruta del fosgeno se ha reemplazado gradualmente por la carbonilación oxidativa de metanol (ruta de la carbonilación oxidativa) en los últimos años. En comparación con la ruta del fosgeno, la ruta de la carbonilación oxidativa tiene las ventajas de una fácil adquisición de los materiales de partida, procedimientos sintéticos simples, menos contaminación ambiental y menor coste de producción.
- 20

- La carbonilación oxidativa de metanol puede realizarse en fase de vapor o en fase líquida, suministradas en las patentes de Ube Industries, Ltd, Japón, y Enichem, respectivamente. Un ejemplo representativo de la carbonilación oxidativa en fase gaseosa de metanol es el procedimiento divulgado por la patente de EE. UU. 5.162.563 a favor de Ube Industries, Ltd, Japón., que comprende poner en contacto monóxido de carbono con un éster de ácido nitroso en fase de vapor en presencia de un catalizador sólido, por ejemplo, PdCl₂ combinado con cobre.
- 25

- La carbonilación oxidativa de metanol también puede realizarse en fase líquida. Se han propuesto diversos catalizadores o sistemas catalíticos para el uso en la carbonilación oxidativa en fase líquida de metanol. Por ejemplo, EP0460732 a favor de Enichem Industries, Ltd. divulga un catalizador de cobre tal como cloruro cuproso (CuCl). Las Patentes de EE. UU. Nº 4.218.391 y 4.318.862 divulgan un catalizador que comprende una sal de un metal perteneciente a los Grupos IB, IIB y VIII B de la Tabla Periódica, preferiblemente las sales de cobre monovalente (por ejemplo CuCl y CuBr). En los procedimientos de estas patentes, a fin de incrementar la velocidad de reacción, es necesario usar altas concentraciones de cloruro cuproso; sin embargo, tales altas concentraciones de cloruro cuproso pueden provocar corrosión en el reactor. Para resolver este problema, Enichem usó un reactor con un revestimiento de vidrio sobre su pared interna. Sin embargo, la presencia del revestimiento de vidrio aumentaría el tamaño del reactor, lo que no sería deseable desde el punto de vista de la utilización del espacio.
- 30
- 35

- La Patente china Nº CN1197792 divulga un sistema catalítico de dos componentes que comprende cloruro cuproso como catalizador y una sal inorgánica tal como MgCl₂, CaCl₂, ZnCl₂, KCl etc. como promotor del catalizador. La Patente Japonesa Nº 54-24827 divulga un sistema catalítico de dos componentes similar que incluye un haluro cuproso como catalizador y un haluro de metal alcalino o metal alcalinotérreo como promotor del catalizador. Aunque estos sistemas catalíticos de dos componentes pueden incrementar la solubilidad del CuCl en el medio de reacción, tienen no obstante el problema de provocar corrosión en el reactor.
- 40

- La Patente de EE. UU. Nº 3.846.468 divulga un catalizador que consiste en cloruro cuproso complejoado con un ligando orgánico seleccionado del grupo que consiste en piridina, dipiridilo, imidazol, fenantrolina, alquil- o arilfosfinas, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, quinuclidina, CH₃CN, C₆H₅CN, malonitrilo, succinonitrilo y adiponitrilo. En Rivetti et ál., J. Organometallic Chem, 174, 221-226 (1979), también se usa un complejo metálico como catalizador, en donde el catalizador consiste en Pd complejoado con un compuesto orgánico, y presenta que el Pd complejoado con una amina terciaria incrementaría el rendimiento de carbonato de dimetilo, mientras que el Pd complejoado con una alquifosfina inhibiría toda la carbonilación de metanol. La Patente de EE. UU. Nº 4.113.762 divulga un catalizador que contiene cobre que comprende un complejo formado entre cloruro cuproso y tricloruro de vanadio, tricloruro de cromo, tricloruro de hierro, cloruro de cobalto II, tricloruro de aluminio o tetracloruro de silicio. La Patente de EE. UU. Nº 3.980.690 divulga un catalizador que consiste en un complejo de cloruro de cobre y poli-4-vinilpiridina.
- 45
- 50

La Patente de EE. UU. Nº 3.114.762 divulga la adición de sales que contienen cobalto o paladio y sales de bromuro

a oxidantes de hierro o cobre que contienen el mismo anión. La Patente de EE. UU. Nº 3.227.740 divulga el uso de haluros o carboxilatos de mercurio como catalizadores. La Patente de EE. UU. Nº 4.360.477 divulga un procedimiento para la preparación de carbonato de dialquilo usando cloruro cúprico (CuCl_2) o bromuro cúprico (CuBr_2) como catalizadores. La Patente de EE. UU. Nº 4.370.275 divulga un catalizador que comprende como los

5 componentes esenciales cobre y/o iones cobre, uno o más aniones seleccionados de un anión óxido, un anión hidróxido y un anión carbonato, iones haluro y una o más bases nitrogenadas. En caso de que se usara un catalizador típico que contuviera Cu(II)O , Cu(II)Cl_2 y HCl de piridina, el metanol se convertiría en carbonato de dialquilo hasta una extensión de 7,7%.

La Patente de EE. UU. Nº 4.761.467 divulga un sistema catalítico que contiene Cu(OMe)Cl como catalizador y un

10 compuesto de piridina (por ejemplo, piridina, 2,2'-dipirimidilo, 4-metoxipiridina, 2-(metiltio)piridina, 4-(morfolino)piridina, 4-(N-metilpiperazin)piridina, 2-piridil-2'-pirimidilo, pentacloropiridina) como un ligando del catalizador. La Patente de EE. UU. Nº 5.151.541 divulga un procedimiento para la preparación de un carbonato de dialquilo usando un catalizador de cobre (por ejemplo, Cu(OMe)Cl y Cu(OMe)Br) y un codisolvente seleccionado de

15 ureas cíclicas (por ejemplo dimetiletilenurea y/o dimetilpropilenurea). La Patente china Nº 1333086A divulga un complejo de cloruro cuproso como catalizador y compuestos que contienen nitrógeno (tales como piridina, imidazol, aminopiridina, polipiridina, 4-fenilpiridina, N-metilpirrolidona) o un polímero que contiene nitrógeno (tal como polietilenpiridina, polietilenpirrolidona) como un ligando del catalizador. Los procedimientos previos que usan cualquiera de los catalizadores anteriores todavía no son satisfactorios debido al bajo rendimiento y/o el problema de la corrosión del reactor debido al uso de una gran cantidad de catalizadores.

20 SUMARIO DE LA INVENCION

En vista de los problemas anteriores, por lo tanto, un objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de un carbonato de dialquilo con una alta relación de conversión de alcohol.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de un carbonato de dialquilo con una alta selectividad de reacción.

25 Otro objetivo más de la invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de un carbonato de dialquilo con alta reactividad.

Otro objetivo adicional de la invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de un carbonato de dialquilo, que provoque menos corrosión en el reactor.

A fin de alcanzar los objetivos anteriores y otros, la invención proporciona un procedimiento para la preparación de

30 un carbonato de dialquilo, que comprende la carbonilación oxidativa de un alcohol en fase líquida en presencia de CO y O_2 , para formar carbonato de dialquilo, en donde se usa un sistema catalítico que comprende un haluro metálico como catalizador y al menos un compuesto que contiene nitrógeno como catalizador auxiliar, dicho haluro metálico se selecciona de un grupo que consiste en haluro cúprico y haluro cuproso, y dicho compuesto que contiene nitrógeno se selecciona del grupo que consiste en 2-metilimidazol, N-acetilimidazol, 2-isopropilimidazol, 1-

35 (4-nitrofenil)imidazol y 4,5-difenilimidazol. El procedimiento de la invención, que usa el sistema catalítico anterior, puede incrementar la relación de conversión del alcohol y la selectividad de la reacción de carbonilación oxidativa, incrementando así el rendimiento total de carbonato de dialquilo. Además, el procedimiento de la invención tiene las ventajas de reducir la cantidad requerida del catalizador y provocar menos corrosión en el reactor.

Fuera de la invención, el catalizador auxiliar puede ser otro derivado de imidazol (excluyendo imidazol no sustituido),

40 derivados de benzoimidazol, derivados de piridazina, carbazol, acridina y aminas no cíclicas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

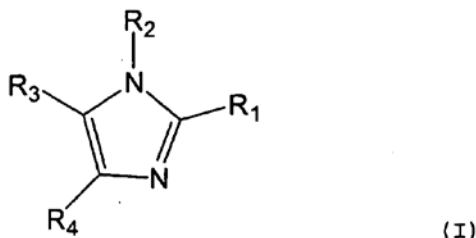
La invención proporciona un procedimiento para la preparación de un carbonato de dialquilo, que comprende la carbonilación oxidativa de un alcohol en fase líquida en presencia de CO y O_2 , para formar carbonato de dialquilo, en el que se usa un sistema catalítico que comprende un haluro metálico como catalizador y al menos un compuesto

45 que contiene nitrógeno como catalizador auxiliar, caracterizado porque el haluro metálico se selecciona del un grupo que consiste en haluro cúprico y haluro cuproso como el catalizador, y un compuesto heterocíclico de cinco miembros seleccionado del grupo que consiste en 2-metilimidazol, N-acetilimidazol, 2-isopropilimidazol, 1-(4-nitrofenil)imidazol y 4,5-difenilimidazol como el catalizador auxiliar.

Fuera de la invención, el procedimiento puede usar otro compuesto heterocíclico de cinco miembros que tiene dos

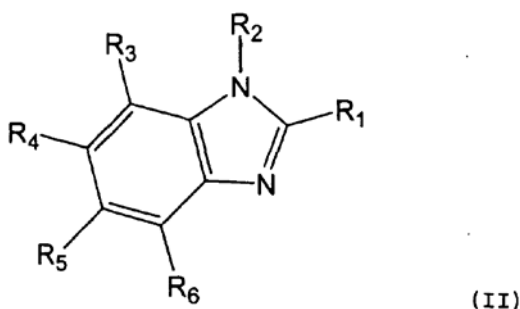
50 átomos de nitrógeno, un compuesto benzo-heterocíclico (de cinco miembros) que tiene dos átomos de nitrógeno, un compuesto heterocíclico de seis miembros que tiene dos átomos de nitrógeno o un compuesto cíclico condensado que tiene átomos de nitrógeno como el catalizador auxiliar.

Además del compuesto heterocíclico de cinco miembros que se usa en la invención, otro compuesto heterocíclico de cinco miembros que tiene dos átomos de nitrógeno puede usarse como catalizador auxiliar. Por ejemplo, puede usarse el derivado de imidazol representado por la fórmula (I) posterior.



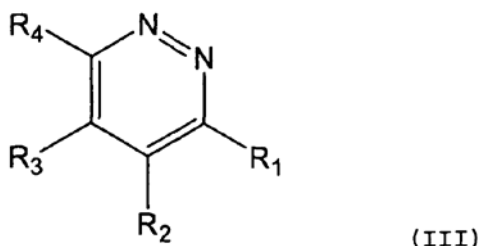
- 5 en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, ciano, amino, alquil(C₁₋₆)-amino, alquilo C₁₋₁₂, alcoxi C₁₋₁₂, alcanóilo C₁₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquiloxi C₃₋₁₂, cicloalquil(C₃₋₁₂)-acilo, arilo C₆₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀ y alquilarilo C₇₋₂₀; en donde el alquil(C₁₋₆)-amino, alquilo C₁₋₁₂, alcoxi C₁₋₁₂, alcanóilo C₁₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquiloxi C₃₋₁₂, cicloalquil(C₃₋₁₂)-acilo, arilo C₆₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀ y alquilarilo C₇₋₂₀ puede estar sustituido además por halógeno, nitro o ciano. El ejemplo preferido de los derivados de imidazol fuera de la invención representados por la fórmula (I) incluye, pero no se limita a, 1-metilimidazol.
- 10

Todavía fuera de la invención, un compuesto benzo-heterocíclico(de cinco miembros) que tiene dos átomos de nitrógeno puede usarse como catalizador auxiliar. Por ejemplo, puede usarse el derivado de benzoimidazol representado por la fórmula (II) posterior.



- 15 en la que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, amino, alquil(C₁₋₆)-amino, alquilo C₁₋₁₂, alcoxi C₁₋₁₂, alcanóilo C₁₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquiloxi C₃₋₁₂, cicloalquil(C₃₋₁₂)-acilo, arilo C₆₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀ y alquilarilo C₇₋₂₀; en donde el alquil(C₁₋₆)-amino, alquilo C₁₋₁₂, alcoxi C₁₋₁₂, alcanóilo C₁₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquiloxi C₃₋₁₂, cicloalquil(C₃₋₁₂)-acilo, arilo C₆₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀ y alquilarilo C₇₋₂₀ puede estar sustituido además con halógeno, nitro o ciano. Los ejemplos preferidos del derivado de benzoimidazol de fórmula (II) fuera de la invención incluyen, pero no se limitan a, 2-metilbenzoimidazol o 2-aminobenzoimidazol.
- 20

Todavía fuera de la invención, un compuesto heterocíclico de seis miembros que tiene dos átomos de nitrógeno puede usarse como catalizador auxiliar. Por ejemplo, puede usarse el derivado de piridazina representado por la fórmula (III) posterior.



- 25 en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, amino, alquil(C₁₋₆)-amino, alquilo C₁₋₁₂, alcoxi C₁₋₁₂, alcanóilo C₁₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquiloxi C₃₋₁₂, cicloalquil(C₃₋₁₂)-acilo, arilo C₆₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀ y alquilarilo C₇₋₂₀; en donde el alquil(C₁₋₆)-amino, alquilo C₁₋₁₂, alcoxi

C₁₋₁₂, alcanoílo C₁₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquiloxi C₃₋₁₂, cicloalquil(C₃₋₁₂)-acilo, arilo C₆₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀ y alquilarilo C₇₋₂₀ puede estar sustituido además con halógeno, nitro o ciano.

5 Todavía fuera de la invención, un compuesto cíclico condensado que tiene átomos de nitrógeno puede usarse como catalizador auxiliar. Los ejemplos preferidos del compuesto cíclico condensado fuera de la invención incluyen, pero no se limitan a, carbazol o acridina.

Todavía fuera de la invención, el método también puede usar un compuesto que tiene átomos de nitrógeno como catalizador auxiliar, por ejemplo, la estructura representada por la fórmula (IV) posterior.



10 en la que R₁, R₂ y R₃ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, amino, alquil(C₁₋₆)-amino, alquilo C₁₋₁₂, alcoxi C₁₋₁₂, alcanoílo C₁₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquiloxi C₃₋₁₂, cicloalquil(C₃₋₁₂)-acilo, arilo C₆₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀ y alquilarilo C₇₋₂₀; en donde el alquil(C₁₋₆)-amino, alquilo C₁₋₁₂, alcoxi C₁₋₁₂, alcanoílo C₁₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquiloxi C₃₋₁₂, cicloalquil(C₃₋₁₂)-acilo, arilo C₆₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀ y alquilarilo C₇₋₂₀ puede estar sustituido además con halógeno, nitro o ciano. Los ejemplos preferidos de la amina acíclica de fórmula (IV) fuera de la invención incluyen, pero no se limitan a, trifenilamina.

15 El "metal" en el catalizador de haluro metálico significa los iones Cu(I) y Cu(II). En una realización preferida, se usan Cu(I)Cl o Cu(II)Cl₂ como catalizadores de haluro metálico. La concentración del catalizador de haluro metálico está habitualmente en el intervalo de 1 a 50000 ppm, y preferiblemente en el intervalo de 2000 a 30000 ppm. En general, la relación molar del catalizador de haluro metálico al catalizador auxiliar está en el intervalo de 10:1 a 1:10, y preferiblemente en el intervalo de 5:1 a 1:5. La temperatura de reacción está habitualmente en el intervalo de 60 a 200°C, y preferiblemente en el intervalo de 90 a 180°C; la presión de reacción es habitualmente de 1,47 a 3,92 MPa, y preferiblemente está en el intervalo de 1,96 a 2,94 MPa.

20 Fuera de la invención, el "metal" en el catalizador de haluro metálico puede incluir los iones de los metales de los Grupos IB, IIB y VIII B de la Tabla Periódica, por ejemplo V(III), Cr(III), Fe(III), Co(II), Al(III) o Si(IV).

25 Las características y los efectos de la invención se ilustran adicionalmente mediante los ejemplos específicos, pero no se considera que estos ejemplos limiten el alcance de la invención.

Ejemplos

La relación de conversión, la selectividad y el rendimiento en los Ejemplos se calculan como sigue:

$$\text{Relación de conversión (\%)} = \frac{\text{metanol consumido (mol)}}{\text{alimentación de metanol (mol)}} \times 100\%$$

30
$$\text{Selectividad (\%)} = 2 \times \frac{\text{DMC producido (mol)}}{\text{metanol consumido (mol)}} \times 100\%$$

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

Ejemplo Comparativo 1

35 Una cantidad de 228,5 g de metanol (7,14 mol) y Cu(I)Cl (5000 ppm calculado como Cu) se alimentaron a un reactor de alta presión de 1 l de acero inoxidable revestido con Teflon provisto de un agitador. El aire del reactor se reemplazó por nitrógeno gaseoso. Después de que el sistema de reacción se presurizara con nitrógeno hasta 25 kg/cm² y se calentara hasta 120°C, una mezcla de monóxido de carbono y oxígeno gaseosos (la relación en volumen de O₂/CO es 6/94) se alimentó al reactor a una velocidad de 645 ml/min, mientras que la presión del reactor se mantenía a 25 kg/cm². Después de que la reacción se llevara a cabo durante 80 min., el producto se analizó mediante cromatografía de gases y se calcularon la relación de conversión, la selectividad y el rendimiento. Los resultados se mostraban en la Tabla 1.

40

Ejemplo Comparativo 2

Una cantidad de 228,5 g de metanol (7,14 mol) y Cu(II)Cl₂ (5000 ppm calculado como Cu) se alimentaron a un reactor de alta presión de 1 l de acero inoxidable revestido con Teflon provisto de un agitador. El aire del reactor se reemplazó por nitrógeno gaseoso. Después de que el sistema de reacción se presurizara con nitrógeno hasta 25 kg/cm² y se calentara hasta 120°C, una mezcla de monóxido de carbono y oxígeno gaseosos (la relación en volumen de O₂/CO es 6/94) se alimentó al reactor a una velocidad de 645 ml/min, mientras la presión del reactor se mantenía a 25 kg/cm². Después de que la reacción se llevara a cabo durante 80 min., el producto se analizó mediante cromatografía de gases y se calcularon la relación de conversión, la selectividad y el rendimiento. Los resultados se mostraban en la Tabla 1.

Ejemplo 1

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo Comparativo 1, excepto que usando 2-metilimidazol como catalizador auxiliar con una relación molar de 2-metilimidazol a haluro de cobre de 2:1. El producto se analizó mediante cromatografía de gases y se calcularon la relación de conversión, la selectividad y el rendimiento. Los resultados se mostraban en la Tabla 1.

Ejemplos 2 a 7

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que usando los diferentes catalizadores auxiliares que se muestran en la Tabla 1. El producto se analizó mediante cromatografía de gases y se calcularon la relación de conversión, la selectividad y el rendimiento. Los resultados se mostraban en la Tabla 1.

Tabla 1

| | Catalizador | Catalizador auxiliar | Relación de conversión | Selectividad | Rendimiento |
|-----------------------------------|-----------------------|--------------------------|------------------------|--------------|-------------|
| Ejemplo Comparativo 1 | Cu(I) Cl | - | 10,6 | 74,4 | 7,9 |
| Ejemplo Comparativo 2 | Cu(II)Cl ₂ | - | 5,0 | 73,7 | 3,7 |
| Ejemplo 1 | Cu(I)Cl | 2-metilimidazol | 13,6 | 98,2 | 13,4 |
| Ejemplo 2 | Cu(I)Cl | N-acetilimidazol | 16,0 | 80,4 | 12,9 |
| Ejemplo 3 (fuera de la invención) | Cu(I)Cl | 1-metilimidazol | 14,5 | 64,2 | 9,3 |
| Ejemplo 4 | Cu(II)Cl ₂ | 2-metilimidazol | 10,2 | 95,9 | 9,8 |
| Ejemplo 5 | Cu(I)Cl | 1-(4-nitrofenil)imidazol | 12,8 | 84,2 | 10,8 |
| Ejemplo 6 (fuera de la invención) | Cu(I)Cl | carbazol | 9,4 | 85,8 | 8,1 |
| Ejemplo 7 (fuera de la invención) | Cu(I)Cl | piridazina | 11,7 | 77,6 | 9,1 |

Ejemplo 8

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que el Cu(I)Cl se reemplazó por Cu(I)Br. El producto se analizó mediante cromatografía de gases y se calcularon la relación de conversión, la selectividad y el rendimiento. Los resultados se mostraban en la Tabla 2.

Ejemplo 9

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 8, excepto que el 2-metilimidazol se reemplazó por N-acetilimidazol. El producto se analizó mediante cromatografía de gases y se calcularon la relación de conversión, la selectividad y el rendimiento. Los resultados se mostraban en la Tabla 2.

Tabla 2

| | Catalizador | Catalizador auxiliar | Relación de conversión | Selectividad | Rendimiento |
|-----------------------|-------------|----------------------|------------------------|--------------|-------------|
| Ejemplo Comparativo 1 | Cu(I) Cl | - | 10,6 | 74,4 | 7,9 |
| Ejemplo 1 | Cu(I)Cl | 2-metilimidazol | 13,6 | 98,2 | 13,4 |
| Ejemplo 8 | Cu(I)Br | 2-metilimidazol | 12,1 | 85,1 | 10,3 |
| Ejemplo 9 | Cu(I)Br | N-acetilimidazol | 15,4 | 82,5 | 12,7 |

5

Ejemplo 10

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que el sistema de reacción se presurizó con nitrógeno gaseoso hasta 20 kg/cm². El producto se analizó mediante cromatografía de gases y se calcularon la relación de conversión, la selectividad y el rendimiento. Los resultados se mostraban en la Tabla 3.

10 **Ejemplo 11**

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que el sistema de reacción se presurizó con nitrógeno gaseoso hasta 30 kg/cm². El producto se analizó mediante cromatografía de gases y se calcularon la relación de conversión, la selectividad y el rendimiento. Los resultados se mostraban en la Tabla 3.

Tabla 3

| | Presión de Reacción (kg/cm ²) | Catalizador auxiliar | Relación de conversión | Selectividad | Rendimiento |
|-----------------------|---|----------------------|------------------------|--------------|-------------|
| Ejemplo Comparativo 1 | 25 | - | 10,6 | 74,4 | 7,9 |
| Ejemplo 1 | 25 | 2-metilimidazol | 13,6 | 98,2 | 13,4 |
| Ejemplo 10 | 20 | 2-metilimidazol | 14,0 | 82,9 | 11,6 |
| Ejemplo 11 | 30 | 2-metilimidazol | 14,9 | 86,5 | 12,9 |

15

Ejemplo 12

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que la cantidad (calculada como Cu) de Cu(I)Cl se cambió por 10000 ppm. El producto se analizó mediante cromatografía de gases y se calcularon la relación de conversión, la selectividad y el rendimiento. Los resultados se mostraban en la Tabla 4.

20 **Ejemplo 13**

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que la cantidad (calculada como Cu) de Cu(I)Cl se cambió por 20000 ppm. El producto se analizó mediante cromatografía de gases y se calcularon la relación de conversión, la selectividad y el rendimiento. Los resultados se mostraban en la Tabla 4.

Tabla 4

| | Cantidad (calculada como Cu) de Cu(I)Cl (ppm) | Catalizador auxiliar | Relación de conversión | Selectividad | Rendimiento |
|-----------------------|---|----------------------|------------------------|--------------|-------------|
| Ejemplo Comparativo 1 | 5000 | - | 10,6 | 74,4 | 7,9 |
| Ejemplo 1 | 5000 | 2-metilimidazol | 13,6 | 98,2 | 13,4 |
| Ejemplo 12 | 10000 | 2-metilimidazol | 14,9 | 94,1 | 14,0 |
| Ejemplo 13 | 20000 | 2-metilimidazol | 15,4 | 95,5 | 14,7 |

Ejemplo 14

- 5 Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 7, excepto que la relación molar de catalizador auxiliar a Cu(I)Cl se cambió hasta 1:1. El producto se analizó mediante cromatografía de gases y se calcularon la relación de conversión, la selectividad y el rendimiento. Los resultados se mostraban en la Tabla 5.

Tabla 5

| | Catalizador | Relación molar de catalizador auxiliar/catalizador | Relación de conversión | Selectividad | Rendimiento |
|-----------------------|-------------|--|------------------------|--------------|-------------|
| Ejemplo Comparativo 1 | Cu(I)Cl | - | 10,6 | 74,4 | 7,9 |
| Ejemplo 7 | Cu(I)Cl | 2/1 | 11,7 | 77,6 | 9,1 |
| Ejemplo 14 | Cu(I)Cl | 1/1 | 9,6 | 89,6 | 8,6 |

- 10 A partir de las Tablas 1 a 5, puede observarse que usando el sistema catalítico que comprende el catalizador de haluro metálico y el compuesto que contiene nitrógeno especificado como catalizador auxiliar, la relación de conversión de metanol, la selectividad de la reacción de carbonilación oxidativa y el rendimiento de carbonato de dimetilo pueden incrementarse significativamente.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un carbonato de dialquilo, que comprende la etapa de:
5 realizar la carbonilación oxidativa de un alcohol en fase líquida en presencia de CO y O₂ para formar un carbonato de dialquilo en un sistema catalítico que consiste en un haluro metálico como catalizador y un catalizador auxiliar, en donde el haluro metálico se selecciona de un grupo que consiste en haluro cúprico y haluro cuproso, y el catalizador auxiliar es uno seleccionado del grupo que consiste en 2-metilimidazol, N-acetilimidazol, 2-isopropilimidazol, 1-(4-nitrofenil)imidazol y 4,5-difenilimidazol.
- 10 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de haluro metálico tiene una concentración de 1 a 50000 ppm.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación molar del catalizador de haluro metálico al catalizador auxiliar está en el intervalo de 10:1 a 1:10.
4. El procedimiento según la reivindicación 3, en el que la relación molar del catalizador de haluro metálico al catalizador auxiliar está en el intervalo de 5:1 a 1:5.
- 15 5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el alcohol es metanol.
6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la carbonilación oxidativa del alcohol se realiza a una a temperatura de 60 a 200°C.
7. El procedimiento según la reivindicación 6, en el que la carbonilación oxidativa del alcohol se realiza a una a temperatura de 90 a 180°C.
- 20 8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la carbonilación oxidativa del alcohol se realiza a una presión de 1,47 a 3,92 MPa.
9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que la carbonilación oxidativa del alcohol se realiza a una presión de 1,96 a 2,94 MPa.