

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 649**

51 Int. Cl.:

C07D 317/36 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

C07D 317/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2014 PCT/JP2014/069152**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2015 WO15008854**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2014 E 14827134 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 3023418**

54 Título: **Método para fabricar carbonato cíclico**

30 Prioridad:

19.07.2013 JP 2013150335

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.09.2018

73 Titular/es:

**NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED
INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY
(50.0%)**

3-1, Kasumigaseki 1-chome Chiyoda-ku

Tokyo 100-8921, JP y

MARUZEN PETROCHEMICAL CO., LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

TAKAHASHI, TOSHIKAZU;

YASUDA, HIROYUKI;

YAMAMOTO, SHOUJI;

NANIKI, TAKASHI;

HAYASHI, YASUNORI;

HARUNA, TAKESHI y

FURUKAWA, TAKURO

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 681 649 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 fabricar carbonato cíclico

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para producir un carbonato cíclico.

Antecedentes en la técnica

10 Los carbonatos cíclicos se usan como disolventes orgánicos, agentes para procesar fibras sintéticas, materiales de partida para medicamentos, aditivos cosméticos y disolventes de electrolito para baterías de litio, y también se utilizan para la síntesis de alquilenglicoles y carbonatos de dialquilo, y similares (Bibliografía de Patente 1), y de ese modo son unos de los compuestos más importantes que se usan en una amplia diversidad de aplicaciones.

15 De forma convencional, los carbonatos cíclicos se han sintetizado por reacción de un epóxido y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de sistema homogéneo en unas condiciones presurizadas adecuadas. Como tales catalizadores de sistema homogéneo, se conocen convencionalmente haluros de metales alcalinos y sales de onio tales como sales de amonio cuaternario (Bibliografía de Patente 2), y se usan industrialmente.

20 Sin embargo, en el caso en que se use un catalizador de sistema homogéneo, se requiere por lo general una operación de separación para separar la mezcla de reacción y el catalizador por destilación, o similar, y de ese modo las etapas de producción llegan a ser complejas, y existen los problemas de la descomposición del catalizador durante la etapa de separación y la generación de productos secundarios.

25 De ese modo, con el fin de la simplificación de un proceso de separación de un catalizador, se ha sugerido un catalizador heterogéneo obtenido por inmovilización de un fosfonio cuaternario que tiene un ion halogenado como contraión sobre un soporte tal como gel de sílice (Bibliografías de Patente 3 y 4).

30 Sin embargo, tal catalizador heterogéneo tiene el problema de que la sal de fosfonio cuaternario inmovilizada se lixivia de forma gradual durante la reacción y la cantidad de catalizador que está relacionada con la reacción se reduce considerablemente, dando como resultado la disminución del rendimiento a lo largo del tiempo. En particular, cuando el catalizador descrito anteriormente se usa en un proceso continuo, se requiere un intercambio frecuente de catalizadores debido a la degradación de los catalizadores y de ese modo los catalizadores heterogéneos no son lo suficientemente satisfactorios desde los puntos de vista de la eficacia de producción y los costes de los catalizadores. Por lo tanto, se ha solicitado suprimir la degradación de un catalizador debido a la lixiviación de una sal de fosfonio cuaternario y mantener la actividad catalítica a lo largo de un periodo prolongado de tiempo.

Lista de citas

40 Bibliografías de Patente

Bibliografía de Patente 1: documento de Patente JP S55-145623 A

Bibliografía de Patente 2: documento de Patente JP S63-17072 B

45 Bibliografía de Patente 3: documento de Patente WO 2005/084801 A

Bibliografía de Patente 4: documento de Patente JP 2008-296066 A

Sumario de la invención

50 La invención se define en y mediante las reivindicaciones anexas.

Problema técnico

55 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para producir un carbonato cíclico mediante la reacción de epóxido y dióxido de carbono donde se puede producir de forma eficaz un carbonato cíclico con una alta tasa de conversión y un elevado rendimiento y se suprime la degradación del catalizador a lo largo del tiempo y la reducción de la actividad catalítica apenas disminuye.

Solución al problema

60 Los presentes inventores han realizado estudios exhaustivos. Como resultado, han descubierto que se puede producir de forma eficaz un carbonato cíclico con una tasa de conversión elevada y un alto rendimiento por reacción de epóxido y dióxido de carbono después de añadir un compuesto de organohalógeno que contiene un átomo de halógeno en la molécula en presencia de un catalizador específico que usa una sal de onio cuaternario, y la degradación de catalizador a lo largo del tiempo se suprime y la reducción de la actividad catalítica apenas disminuye, y la presente invención se completó de ese modo.

65

Es decir, se proporciona un método para producir un carbonato cíclico por reacción de epóxido y dióxido de carbono en presencia de una sal de onio cuaternario seleccionada entre el grupo que consiste en una sal de amonio cuaternario que tiene un anión halogenado como contraión y una sal de fosfonio cuaternario que tiene un anión halogenado como contraión, o en presencia de un catalizador sólido obtenido por inmovilización de la sal de onio cuaternario sobre un soporte, donde se añade un compuesto de organohalógeno que contiene un átomo de bromo en la molécula al sistema de reacción.

Se proporciona un método para producir de forma continua un carbonato cíclico mediante el llenado de un catalizador en un reactor tubular de lecho fijo y el suministro continuo de dióxido de carbono y epóxido al reactor tubular de lecho fijo para que se pongan en contacto con el catalizador y, al mismo tiempo, extraer de forma continua la solución de reacción contenida en el reactor tubular de lecho fijo, donde el método de producción incluye usar un catalizador sólido obtenido por inmovilización de una sal de onio cuaternario seleccionada entre el grupo que consiste en una sal de amonio cuaternario que tiene un anión halogenado como contraión y una sal de fosfonio cuaternario que tiene un anión halogenado como contraión sobre un soporte como catalizador, y suministrar un compuesto de organohalógeno que contiene un átomo de bromo en la molécula al reactor tubular de lecho fijo.

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con el método de producción de la presente invención, se puede producir de forma eficaz un carbonato cíclico con una elevada tasa de conversión y un alto rendimiento y la degradación del catalizador a lo largo del tiempo se suprime y la reducción catalítica de actividad apenas disminuye. Por lo tanto, de acuerdo con el método de producción de la presente invención mediante un proceso de flujo continuo, la cantidad de uso de un catalizador y el coste de renovación de un catalizador se pueden suprimir, y se puede producir de forma industrialmente ventajosa un carbonato cíclico.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es una vista esquemática que muestra un ejemplo de un aparato de reacción de tipo sin circulación que se usa en el método de producción de la presente invención.

La Figura 2 es una vista esquemática que muestra un ejemplo de un aparato de reacción de tipo circulación que se usa en el método de producción de la presente invención.

La Figura 3 es una vista que muestra el cambio en el rendimiento de carbonato de etileno a lo largo del tiempo de acuerdo con el método de producción del Ejemplo 13.

La Figura 4 es una vista que muestra el cambio en el rendimiento de carbonato de propileno a lo largo del tiempo de acuerdo con el método de producción del Ejemplo 29.

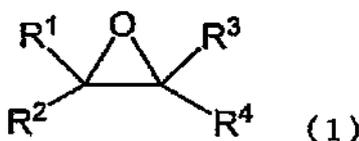
Descripción de realizaciones

El método para producir un carbonato cíclico de la presente invención se caracteriza por que se hacen reaccionar epóxido y dióxido de carbono en presencia de una sal de onio cuaternario seleccionada entre el grupo que consiste en una sal de amonio cuaternario que tiene un anión halogenado como contraión y una sal de fosfonio cuaternario que tiene un anión halogenado como contraión, o un catalizador sólido obtenido por inmovilización de la sal de onio cuaternario sobre un soporte y, durante la reacción, se añade un compuesto de organohalógeno que contiene un átomo de bromo en la molécula al sistema de reacción.

<Epóxido>

El epóxido que se usa en el método de producción de la presente invención no se limita de forma particular siempre que contenga al menos un anillo epoxi (anillo de 3 miembros que contiene dos átomos de carbono y un átomo de oxígeno) en la fórmula, y algunos ejemplos del mismo incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de isobutileno, óxido de viniletileno, óxido de trifluorometiletileno, óxido de ciclohexeno, óxido de estireno, monóxido de butadieno, dióxido de butadieno, óxido de 2-metil-3-fenilbuteno, óxido de pireno y óxido de tetracianoetileno.

Entre estos epóxidos, es preferente un epóxido representado por la siguiente fórmula (1), y son más preferentes óxido de etileno y óxido de propileno.



5 R^1 y R^2 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, alqueno que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, haloalqueno que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono o ciano, R^3 y R^4 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, ciano o arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; con la condición de que cualquiera de R^3 o R^4 pueda formar un cicloalquilo con cualquiera de R^1 o R^2 .

10 El número de átomos de carbono en el alquilo o el haloalquilo representado por R^1 y R^2 que se han descrito anteriormente es preferentemente de 1 a 4. Algunos ejemplos del alquilo incluyen metilo, etilo, propilo y butilo, preferentemente metilo y etilo, y más preferentemente metilo.

15 El número de átomos de carbono en el alqueno o el haloalqueno representado por R^1 y R^2 que se han descrito anteriormente es preferentemente de 2 a 4, y un ejemplo específico incluye vinilo.

Algunos ejemplos de un átomo de halógeno en el haloalquilo y el haloalqueno incluyen flúor, cloro, bromo y yodo.

15 Para el arilo representado por los R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 descritos anteriormente, es preferente fenilo.

20 Entre los R^1 y R^2 que se han descrito anteriormente, son preferentes un átomo de hidrógeno, alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

20 Para R^3 y R^4 , es preferente un átomo de hidrógeno.

25 Una cantidad de uso de dióxido de carbono en la presente invención es habitualmente de 1,0 a 10 equivalentes molares, y preferentemente de 1,1 a 2,0 equivalentes molares con respecto al epóxido que se ha descrito anteriormente.

<Compuesto de organohalógeno>

30 A modo de ejemplos del mismo se incluyen bromometanol, bromoetanol, bromopropanol, bromobutanol, bromopentanol. Entre estos ejemplos, desde los puntos de vista del rendimiento y de la supresión de la degradación del catalizador, son particularmente preferentes bromoetanol y bromopropanol.

35 Algunos ejemplos incluyen bromometano, bromoetano, 1-bromopropano, 2-bromopropano, bromuro de isopropilo, 1-bromobutano, 2-bromobutano, bromuro de isobutilo, bromuro de terc-butilo, bromopentano.

El compuesto de organomonohalógeno está representado por la siguiente fórmula (2)



40 R representa alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o hidroxialquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y Z representa un átomo de bromo.

En la fórmula (2), el número de átomos de carbono en el alquilo representado por R es preferentemente de 2 a 4.

45 Algunos ejemplos específicos del alquilo representado por R incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, terc-butilo, isobutilo, pentilo y hexilo.

El número de átomos de carbono en el hidroxialquilo representado por R es preferentemente de 2 a 4.

50 Algunos ejemplos específicos del hidroxialquilo representado por R incluyen metoxi, etoxi, propoxi, un isopropoxi, un butoxi, sec-butoxi y pentoxi.

55 Entre los R que se han descrito anteriormente, son preferentes alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 6 átomos de carbono e hidroxialquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono desde el punto de vista de la supresión de la degradación del catalizador.

60 La cantidad de uso del compuesto de organohalógeno que se ha descrito anteriormente es habitualmente de 1×10^{-5} a 1 mol con respecto a 1 mol de epóxido, preferentemente de 5×10^{-5} a 1 mol, más preferentemente de 1×10^{-4} a 0,5 mol, además más preferentemente de 1×10^{-3} a 0,05 mol, aún más preferentemente de $1,5 \times 10^{-3}$ a 5×10^{-3} mol, y de forma particularmente preferente de 2×10^{-3} a $3,5 \times 10^{-3}$ desde los puntos de vista del rendimiento y la supresión de la degradación del catalizador. De acuerdo con el método de producción de la presente invención, incluso cuando la cantidad de uso del compuesto de organohalógeno está dentro de la pequeña cantidad que se ha descrito anteriormente, la tasa de conversión y el rendimiento del carbonato cíclico mejoran y se suprime la degradación del catalizador a lo largo del tiempo.

65 El método de adición de un compuesto de organohalógeno no se limita de forma particular. Un ejemplo en el caso de

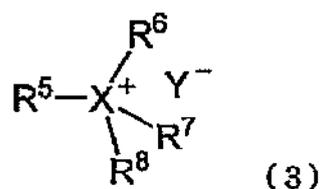
una reacción de tipo discontinuo incluye un método de cargar de forma previa un compuesto de organohalógeno junto con epóxido y un catalizador que se describe posteriormente en una autoclave antes de la reacción, y algunos ejemplos en el caso de una reacción de flujo continuo incluyen un método de suministrar directamente de forma continua un compuesto de organohalógeno a un reactor mediante una bomba, etc., un método de disolver un compuesto de organohalógeno en epóxido y dióxido de carbono y suministrar la solución de reacción, y un método de disolver un compuesto de organohalógeno en una sustancia que es un disolvente distinto de los materiales de partida y suministrar la solución de reacción.

<Catalizador>

El método de producción de la presente invención se lleva a cabo en presencia de una sal de onio cuaternario seleccionada entre el grupo que consiste en una sal de amonio cuaternario que tiene un anión halogenado como contraión y una sal de fosfonio cuaternario que tiene un anión halogenado como contraión o en presencia de un catalizador sólido obtenido por inmovilización de la sal de onio cuaternario sobre un soporte. Estos materiales actúan todos como catalizadores para la reacción de síntesis de un carbonato cíclico. Cuando se usa el catalizador sólido que se ha descrito anteriormente, se facilita la separación de un sistema de reacción.

En lo que respecta a la sal de onio cuaternario que se ha descrito anteriormente, son preferentes sales de onio cuaternario orgánicas. En lo que respecta al anión halogenado que se ha descrito anteriormente, algunos ejemplos del mismo incluyen flúor, cloro, bromo y yodo.

Entre tales sales de onio cuaternario, son preferentes los compuestos representados por la siguiente fórmula (3).



R⁵ representa alquilo, arilo o aralquilo, R⁶ a R⁸ representan cada uno independientemente alquilo, arilo, aralquilo, alcoxilquilo, arilo que tiene alcoxi como sustituyente, o un grupo en el que uno o más de los átomos de hidrógeno contenidos en los grupos anteriores están reemplazados con grupos que contienen heteroátomos, X representa un átomo de fósforo o un átomo de nitrógeno, e Y representa un átomo de halógeno.

En la fórmula (3), el alquilo representado por R⁵ y R⁶ a R⁸ puede estar en cualquier estado de cadena lineal, cadena ramificada y un anillo, y el número de átomos de carbono es preferentemente de 1 a 8, más preferentemente de 1 a 6, y además más preferentemente de 2 a 4.

En lo que respecta al alquilo que se ha descrito anteriormente, algunos ejemplos del mismo incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo y ciclohexilo.

El número de átomos de carbono en el arilo representado por R⁵ y R⁶ a R⁸ es preferentemente de 6 a 14, más preferentemente de 6 a 12, y además más preferentemente de 6 a 10. Algunos ejemplos del mismo incluyen fenilo, naftilo, antrilo, bifenilo y fenantrilo.

El número de átomos de carbono en el aralquilo representado por R⁵ y R⁶ a R⁸ es preferentemente de 7 a 12, y más preferentemente de 7 a 10. Algunos ejemplos del mismo incluyen bencilo, fenetilo, fenilpropilo, naftilmetilo y naftiletilo.

El alcoxilquilo representado por R⁶ a R⁸ es preferentemente alcoxilquilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, y algunos ejemplos del mismo incluyen metoxietilo.

El arilo que tiene un alcoxi como sustituyente, que está representado por R⁶ a R⁸, es preferentemente alcoxiarilo que tiene de 7 a 14 átomos de carbono, y algunos ejemplos del mismo incluyen metoxifenilo y dimetoxifenilo. El número y las posiciones de los alcoxi contenidos en el arilo son opcionales y el número de alcoxi es preferentemente de 1 a 4, y más preferentemente 1 o 2.

En los alquilo, arilo, aralquilo, alcoxilquilo y arilo que tiene un alcoxi como sustituyente que se han descrito anteriormente, que están representados por R⁶ a R⁸, uno o más átomos de hidrógeno contenidos en estos grupos pueden estar sustituidos con grupos que tienen cada uno un heteroátomo. Algunos ejemplos de los heteroátomos incluyen nitrógeno, oxígeno, fósforo, azufre y un átomo de halógeno (tal como fluro).

Algunos ejemplos del grupo que tiene un heteroátomo que se ha descrito anteriormente incluyen grupos que contienen nitrógeno tales como amino, hidrazino, nitro, ciano, isociano y amidino; grupos que contienen oxígeno tales como alcoanilo, carboxi, alcocarbonilo e hidroxii; grupos que contienen fósforo tales como fosfanilo, fosfona y fosfinilo; y grupos que contienen azufre tales como sulfuro, sulfanilo, alcilsulfanilo, alcilsulfonilo, alcilsulfonilamino, alclaminosulfonilo, alcilsulfonilo, alclaminosulfonilo, alcilsulfonilamino y tiocarboxi.

Entre R⁵ y R⁶ a R⁸, son preferentes alquilo, arilo y aralquilo, y es más preferente alquilo desde el punto de vista del rendimiento.

Algunos ejemplos de un átomo de halógeno representado por Y incluyen flúor, cloro, bromo y yodo, y son preferentes cloro y bromo.

Algunos ejemplos específicos de las sales de onio cuaternario que se han descrito anteriormente incluyen preferentemente sales de tetralquil amonio tales como cloruro de tetralquil amonio y bromuro de de tetralquil amonio; y sales de tetralquil fosfonio tales como cloruro de tetralquil fosfonio y bromuro de tetralquil fosfonio.

Cuando la sal de onio cuaternario que se ha descrito anteriormente se usa como catalizador, se usa preferentemente un óxido inorgánico en combinación de un cocatalizador desde los puntos de vista de la tasa de conversión y el rendimiento. Algunos ejemplos de tal óxido inorgánico incluyen el mismo óxido inorgánico que se usa como soporte que se describirá posteriormente.

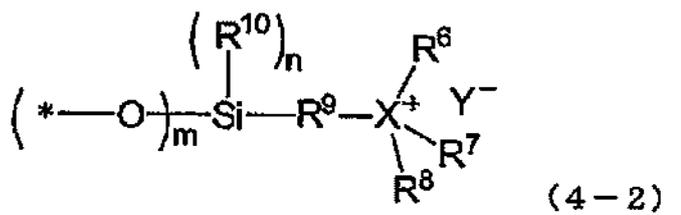
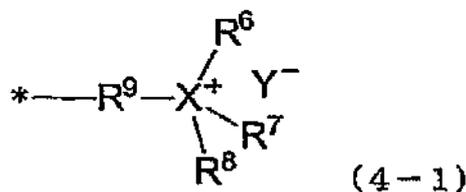
En lo que respecta al soporte que se usa en el caso de inmovilizar la sal de onio cuaternario que se ha descrito anteriormente, algunos ejemplos del mismo incluyen un soporte de óxido inorgánico y un soporte de polímero orgánico. La forma es preferentemente en partículas, y es favorable un soporte poroso.

El soporte de óxido inorgánico que se ha descrito anteriormente contiene preferentemente óxidos de silicio, aluminio, titanio, magnesio, circonio, boro, calcio, cinc, bario, hierro, y similares, y pueden estar contenidos uno o más entre estos óxidos. Algunos ejemplos de tales óxidos incluyen SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO, ZrO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, BaO y Fe₂O₃.

Algunos ejemplos específicos del soporte de óxido inorgánico incluyen preferentemente gel de sílice (sílice gelificada), sílice mesoporosa, materiales cerámicos, zeolita y vidrio poroso, y son preferentes gel de sílice y sílice mesoporosa.

Algunos ejemplos del soporte de polímero orgánico que se ha descrito anteriormente incluyen poliestireno, un copolímero de poliestireno, poli(met)acrilato, poli(met)acrilamida, poliimida, polibenzoimidazol, polibenzoxazol, polibenzotiazol, polietilenglicol, polipropilenglicol, y los copolímeros y las mezclas de polímeros que contienen estos polímeros como componentes principales.

Además, en el catalizador sólido que se ha descrito anteriormente, se puede unir una sal de onio cuaternario directamente a un soporte como se describe en la siguiente fórmula (4-1), o se puede unir a un soporte a través de un conector como se describe en la siguiente fórmula (4-2).



en las fórmulas (4-1) y (4-2), R⁹ representa un grupo divalente que se obtiene a partir de R⁵ descrito anteriormente, R¹⁰ representa metilo o etilo, n representa un número entero de 0 a 2, m representa un número entero de 1 a 3 aunque, sin embargo, cuando se satisface que n + m = 3 y n es 2, dos R¹⁰ pueden ser iguales o diferentes, *

representa el sitio de unión con el soporte, y los demás símbolos indican lo mismo que se ha descrito anteriormente.

En particular, es preferente una sal de onio cuaternario que tiene una estructura donde $n = 0$ y $m = 3$.

5 Entre los catalizadores que se han descrito anteriormente, un catalizador sólido obtenido por inmovilización de una sal de fosfonio cuaternario que tiene un anión halogenado como contraión o una sal de amonio cuaternario que tiene un anión halogenado como contraión sobre un soporte es particularmente preferente desde los puntos de vista de la tasa de conversión y el rendimiento.

10 Para un catalizador sólido obtenido por inmovilización de una sal de onio cuaternario sobre un soporte, se puede usar uno disponible en el mercado pero, por ejemplo, de acuerdo con los métodos que se describen en los documentos de Patente WO 2005/084801 A y JP 2008-296066 A, un catalizador sólido se puede preparar por reacción de un compuesto de silano que contiene halógeno con un gel de sílice, permitiendo después de eso que el compuesto de silano reaccione con fosfina orgánica tal como triálquil fosfina para formar una sal de fosfonio, y
15 similar.

La cantidad de uso del catalizador que se ha descrito anteriormente se puede ajustar de forma adecuada, y es habitualmente de 0,01 a 10 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de epóxido, y preferentemente de 0,03 a 10 partes en masa.

20 El óxido inorgánico que se usa como catalizador y cocatalizador sólidos que se han descrito anteriormente se puede tratar por calentamiento antes de su uso de 20 a 140 °C (preferentemente de 50 a 120 °C), con aspiración al vacío o en un flujo de gas inerte tal como helio, argón, nitrógeno y dióxido de carbono, si fuera necesario. Por lo tanto, se puede mejorar el rendimiento de un carbonato cíclico.

25 El método para producir un carbonato cíclico de la presente invención se puede llevar a cabo en presencia o en ausencia de disolvente.

30 En lo que respecta al disolvente que se ha descrito anteriormente, algunos ejemplos del mismo incluyen, además de un carbonato cíclico que es el compuesto objetivo, hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano y heptano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno y tolueno; alcoholes tales como metanol y etanol; cetonas tales como acetona y metil etil cetona; éteres tales como dietil éter, metil terc-butil éter, tetrahidrofurano y dioxano; amidas tales como dimetilformamida y dimetilacetoamida; ésteres tales como acetato de etilo; aminas terciarias tales como trietilamina, piridina, metilpiridazina y N,N'-dimetilpiridazinona; sulfuros tales como sulfuro de dibutilo; y fosfinas tales como tributilfosfina. Estos disolventes se pueden usar solos o en combinación de dos o más tipos.

35 Cuando se usa un disolvente, la concentración de epóxido en el reactor en lo que respecta a la cantidad de uso es habitualmente de un 0,1 a un 50 % en masa, preferentemente de un 0,5 a un 40 % en masa, y más preferentemente de un 1,0 a un 20 % en masa.

40 La temperatura de reacción en el método de producción de la presente invención está preferentemente dentro del intervalo de 20 a 160 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 50 a 150 °C, y además mas preferentemente dentro del intervalo de 80 a 140 °C desde el punto de vista de la eficacia de reacción.

45 La presión de reacción no se limita de forma particular, y está preferentemente dentro del intervalo de 0,1 a 100 MPa, mas preferentemente dentro del intervalo de 0,5 a 50 MPa, y además mas preferentemente dentro del intervalo de 1 a 25 MPa.

50 El tipo de reacción en el método de producción de la presente invención no se limita de forma particular, y se pueden usar técnicas usadas generalmente tales como de tipo de agitación y de tipo de lecho fijo. Se puede usar cualquier método de tipo discontinuo, de tipo semicontinuo y de tipo flujo continuo.

55 Cuando la reacción se lleva a cabo de modo discontinuo, por ejemplo, se cargan un compuesto de organohalógeno, un epóxido y un catalizador en una autoclave equipada con un dispositivo de agitación, y a continuación se llena con dióxido de carbono y se sella. A continuación, mientras se agita el interior de la autoclave, la autoclave se calienta y se rellena dióxido de carbono para ajustar la presión interna, si fuera necesario, y la mezcla se hace reaccionar de ese modo durante un periodo predeterminado de tiempo, y el carbonato cíclico generado se separa a continuación mediante una técnica deseada.

60 Como se muestra en los ejemplos que se describirán posteriormente, de acuerdo con el método de producción de la presente invención, se puede producir de forma eficaz un carbonato cíclico con una elevada tasa de conversión y un alto rendimiento y, además, se suprime la degradación del catalizador a lo largo del tiempo y la actividad catalítica apenas disminuye. Por lo tanto, se puede usar un catalizador mientras se mantiene de forma continua una alta actividad durante un periodo de tiempo prolongado y, de acuerdo con el método de producción de la presente
65 invención mediante un proceso de flujo continuo que usa un reactor tubular de lecho fijo, se pueden suprimir la cantidad de uso del catalizador y el coste de renovación del catalizador, y se puede producir de forma

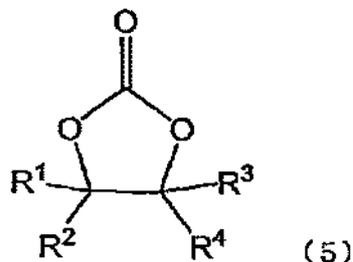
industrialmente ventajosa el carbonato cíclico en particular.

El método de producción que se ha descrito anteriormente es un método de producción continuo de un carbonato cíclico en el que se llena un catalizador en un reactor tubular de lecho fijo, se suministran de forma continua dióxido de carbono y epóxido al reactor tubular de lecho fijo para que se pongan en contacto con el catalizador y, al mismo tiempo, la solución de reacción en el reactor tubular de lecho fijo se extrae de forma continua, y el método de producción se caracteriza por que se usa como catalizador un catalizador sólido obtenido por inmovilización de una sal de onio cuaternario seleccionada entre el grupo que consiste en una sal de amonio cuaternario que tiene un anión halogenado como contraión y una sal de fosfonio cuaternario que tiene un anión halogenado como contraión sobre un soporte, y se suministra un compuesto de organohalógeno que contiene al menos un átomo de halógeno en la molécula al reactor tubular de lecho fijo. Además, en el método de producción continuo de la presente invención es preferente que se mezclen el dióxido de carbono y el epóxido y se suministren al reactor tubular de lecho fijo.

En el método de producción que se ha descrito anteriormente, por ejemplo, se usa un reactor de flujo (Figura 1) como se muestra la Figura 1 al que están conectados bombas (1a, 1b), un mezclador (2) de fluidos, un reactor (3), un dispositivo (4) de control de presión, un dispositivo (5) de control de temperatura, y similares, y, si fuera necesario, se pueden calentar un compuesto de organohalógeno, epóxido y dióxido de carbono y hacer reaccionar de forma continua en el reactor (3) que se llena con el catalizador sólido que se ha descrito anteriormente.

Se puede permitir que coexistan y fluyan un compuesto de organohalógeno y una sustancia que va a ser el disolvente distinta del epóxido y el dióxido de carbono que son los materiales de partida. Además, una parte de la solución de reacción que se extrae de forma continua desde el reactor tubular de lecho fijo se puede suministrar al reactor tubular de lecho fijo y entrar en recirculación.

El carbonato cíclico obtenido tiene una estructura en la que el anillo de epoxi del epóxido que se ha descrito anteriormente se cambia por un anillo de carbonato (anillo de 5 miembros que tiene un enlace O-CO-O), y algunos ejemplos del mismo incluyen carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, carbonato de isobutileno, carbonato de trifluorometiletileno, carbonato de viniletileno, carbonato de ciclohexeno, carbonato de estireno, monocarbonato de butadieno, dicarbonato de butadieno, carbonato de clorometilo, carbonato de pineno, y carbonato de tetracianoetileno. Un carbonato cíclico preferente está representado por la siguiente fórmula (5)



R^1 a R^4 representan las mismas definiciones que se han descrito anteriormente.

El carbonato cíclico obtenido se puede separar y purificar mediante la combinación de forma adecuada de métodos generales, si fuera necesario.

Dado que el compuesto de organohalógeno separado del carbonato cíclico por separación y purificación también se puede recuperar y usar de nuevo en la reacción, el carbonato cíclico se puede obtener repetidamente con una elevada tasa de conversión y un alto rendimiento, y de ese modo se pueden esperar un bajo coste y una reducción de los problemas medioambientales de acuerdo con el método de producción de la presente invención. Se puede emplear un método de tipo discontinuo o un método de tipo continuo en estas recuperaciones.

Ejemplos

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describirá de forma específica por referencia a ejemplos, y la presente invención no se limita a estos ejemplos.

A continuación, se describirán los métodos analíticos que se emplean en los respectivos ejemplos y ejemplos comparativos.

(1) Análisis de fluorescencia de rayos X

Para las mediciones de las cantidades de modificación de bromuro, cloruro y fósforo en un catalizador, se usó análisis de fluorescencia de rayos X (aparato: nombre del producto "System 3270" (producido por Rigaku Corporation), condiciones de medición: tubo Rh, tensión del tubo de 50 kV, corriente del tubo de 50 mA, atmósfera de vacío, detector: SC, F-PC).

(2) Cromatografía de gases

Se empleó cromatografía de gases para el análisis de la composición de la solución de reacción. Las condiciones analíticas se describirán a continuación.

Aparato: nombre de producto "GC-2010 Plus" (fabricado por Shimadzu Corporation)

Detector: FID

Temperatura de INJ: 150 °C

Temperatura de DET: 260 °C

Cantidad de muestra: 0,3 µl

Proporción de separación: 5

Columna: DB-624 (60 m, 0,32 mm DI, 1,8 µm, fabricada por Agilent Technologies)

Temperatura de la columna: 70 °C, 3 minutos - 5 °C/minutos - 120 °C - 10 °C/minutos - 250 °C, 5 minutos (31 minutos en total)

Ejemplo 1 de síntesis de catalizador: síntesis de un catalizador de gel de sílice modificado superficialmente con bromuro de tributil fosfonio (catalizador A)

Se cargaron 20 g de gel de sílice en forma de perlas (CARIACT Q-10 fabricado por FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD. (diámetro medio de poro de 10 nm, diámetro de partícula de 1,2 a 2,4 mm, área superficial específica de 300 m²/g)) y 50 ml de ácido clorhídrico 2 N en un matraz de tres bocas de 200 ml equipado con una cuchilla de agitación, el interior del matraz se reemplazó con nitrógeno y se calentó a reflujo durante 4 horas para llevar a cabo de ese modo un tratamiento de desmetalación en el gel de sílice. A continuación, el gel de sílice se separó por filtración y se lavó suficientemente con agua de intercambio iónico. Además, se añadió gota a gota una solución acuosa de nitrato de plata 1 N a la solución después del lavado para confirmar que no contenía cloro y el lavado suficiente se llevó a cabo sobre la base de que la solución no se volviera turbia.

Se cargaron el gel de sílice que se ha descrito anteriormente que experimentó el tratamiento ácido y 50 ml de tolueno en un matraz de tres bocas de 200 ml equipado con una cuchilla de agitación, que tenía una trampa de Dean-Stark, y se llevó a cabo una deshidratación azeotrópica de tolueno-agua durante 2 horas a reflujo a 110 °C para retirar la humedad del gel de sílice. El contenido de humedad en el disolvente de tolueno en esta etapa fue de 20 ppm.

La trampa de Dean-Stark se desconectó del matraz de tres bocas de 200 ml equipado con una cuchilla de agitación, el interior del matraz se reemplazó con nitrógeno, y a continuación se añadieron al mismo gota a gota 4,8 g de 3-bromopropilmetoxisilano. La solución de reacción se sometió a reflujo directamente por calentamiento a 110 °C durante 5 horas para llevar a cabo de ese modo una reacción de silanización.

El producto de reacción obtenido se separó por filtración y se lavó con 20 ml de acetona cinco veces. Se confirmó que estaban contenidos menos de 50 ppm de 3-bromopropilmetoxisilano en la solución de reacción después de lavar tres veces mediante análisis por cromatografía de gases. El producto de reacción obtenido estaba contenido en un matraz de 1 l, y se secó a presión reducida a 120 °C durante 2 horas para obtener un precursor de catalizador (gel de sílice bromopropilado).

Se cargaron el precursor de catalizador obtenido y 70 ml de xileno en un matraz de tres bocas de 200 ml equipado con una cuchilla de agitación, el interior del matraz se reemplazó con nitrógeno y a continuación se añadieron al mismo gota a gota 4,4 g de tri-n-butil fosfina. La solución de reacción se sometió a reflujo directamente por calentamiento a 140 °C durante 25 horas para llevar a cabo de ese modo una reacción de formación de fosfonio cuaternario. Después de la reacción, el producto de reacción se separó por filtración y se lavó con 20 ml de acetona tres veces. Se confirmó que estaban contenidos menos de 50 ppm de tri-n-butilfosfina en la solución después de lavar tres veces mediante análisis por cromatografía de gases. El producto de reacción obtenido estaba contenido en un matraz de 1 l y se secó a presión reducida a 120 °C durante 2 horas para obtener de ese modo el catalizador A objetivo (gel de sílice modificado superficialmente con bromuro de tributil fosfonio, SiO₂-C₃H₆PBu₃Br). La cantidad de modificación de bromo en el catalizador fue de 0,59 mmol/g, y la cantidad de modificación de fósforo fue de 0,50 mmol/g.

Ejemplo 2 de síntesis de catalizador: síntesis de un catalizador de gel de sílice modificado superficialmente con bromuro de tributil fosfonio (catalizador B)

Se cargaron 2000 g de gel de sílice en forma de perlas (CARIACT Q-10 fabricado por FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD. (diámetro medio de poro de 10 nm, diámetro de partícula de 1,2 a 2,4 mm, área superficial específica de 300 m²/g)) y 5000 ml de xileno en un matraz de tres bocas de 10 l equipado con una cuchilla de agitación, que tiene una trampa de Dean-Stark, y se llevó a cabo una deshidratación azeotrópica de tolueno-agua durante 2 horas a reflujo a 140 °C para retirar la humedad del gel de sílice. A continuación, se desconectó la trampa de Dean-Stark, el interior del matraz se reemplazó con nitrógeno, y a continuación se añadieron al mismo gota a gota 219 g (0,846 mol) de 3-bromopropil-metoxisilano. La solución de reacción se sometió a reflujo directamente por calentamiento a 135 °C durante 7 horas para llevar a cabo de ese modo una reacción de silanización. El producto de reacción obtenido se separó a continuación por filtración y se lavó con xileno dos veces para obtener de ese modo 3810 g de un precursor de catalizador que contenía xileno (gel de sílice bromopropilado). Posteriormente, se cargaron el precursor de catalizador obtenido y 5000 ml de xileno en un matraz de tres bocas de 10 l equipado con una cuchilla de agitación, el interior del matraz se reemplazó con nitrógeno, y a continuación se añadieron al mismo gota a gota 453 g de tri-n-butil fosfina. La solución de reacción se calentó directamente a 120 °C durante 25 horas, para llevar a cabo de ese modo una reacción de formación de fosfonio cuaternario. Después de la reacción, el producto de reacción se separó por filtración y se lavó con acetona seis veces. El producto de reacción obtenido se secó a presión reducida a 120 °C durante 5 horas bajo flujo de gas nitrógeno para obtener de ese modo 2328 g del catalizador B objetivo (gel de sílice modificado superficialmente con bromuro de tributil fosfonio, SiO₂-C₃H₆PBu₃Br). La cantidad de modificación de bromo en el catalizador fue de 0,35 mmol/g, y la cantidad de modificación de fósforo fue de 0,32 mmol/g.

Ejemplo 3 de síntesis de catalizador: síntesis de un catalizador de gel de sílice modificado superficialmente con cloruro de tributil fosfonio (catalizador C)

El catalizador C (gel de sílice modificado superficialmente con cloruro de tributil fosfonio, SiO₂-C₃H₆PBu₃Cl) se sintetizó mediante la misma operación que el Ejemplo 1 de síntesis de catalizador excepto por el reemplazo de 3-bromopropiltrimetoxisilano con 3-cloropropiltrimetoxisilano. La cantidad de modificación de cloro en el catalizador fue de 0,42 mmol/g, y la cantidad de modificación de fósforo fue de 0,33 mmol/g.

Ejemplo 4 de síntesis de catalizador: síntesis de un catalizador de gel de sílice modificado superficialmente con bromuro de tributil fosfonio (catalizador D)

Se llenaron 10 g del catalizador obtenido en el Ejemplo 3 de síntesis de catalizador en un tubo cromatográfico, y se hicieron circular de forma gradual 175 ml de una solución en metanol que contenía un 3,5 % en masa de bromuro de tetrametil amonio. A continuación, la solución de reacción se lavó suficientemente con acetona y se transfirió a un tubo Schlenk, y se desgasificó y se secó a 100 °C para obtener de ese modo el catalizador D (gel de sílice modificado superficialmente con bromuro de tributil fosfonio, SiO₂-C₃H₆PBu₃Br). La cantidad de modificación de bromo en el catalizador fue de 0,33 mmol/g, la cantidad de modificación de cloro fue de 0,09 mmol/g, y la cantidad de modificación de fósforo fue de 0,32 mmol/g.

Ejemplo 5 de síntesis de catalizador: síntesis de un catalizador de gel de sílice modificado superficialmente con bromuro de trimetilamonio (catalizador E)

SiO₂-C₃H₆NMe₃(CO₂)_{1/2} (fabricado por Aldrich, carga de 0,7 mmol/g, 200 a 400 de malla), que estaba modificado superficialmente con carbonato de trimetilamonio y que era un reactivo disponible en el mercado, se suspendió en etanol, y a ello se añadió de forma gradual una solución en metanol que contenía un 10 % de ácido bromhídrico para llevar a cabo una reacción de neutralización hasta que el pH de la solución alcanzó 4 o menos.

El catalizador obtenido se recogió por filtración, se lavó con acetona y éter, y a continuación se secó al aire y se secó al vacío a una temperatura de la temperatura ambiente a 100 °C para obtener de ese modo el catalizador E objetivo (gel de sílice modificado superficialmente con bromuro de trimetilamonio, SiO₂-C₃H₆NMe₃Br). En los resultados del análisis elemental del catalizador E, la cantidad de bromo fue de 0,58 mmol/g, la cantidad de nitrógeno fue de 0,60 mmol/g, la cantidad de carbono fue de 4,25 mmol/g, y la cantidad de hidrógeno fue de 14,9 mmol/g.

Ejemplo 6 de síntesis de catalizador: síntesis de un catalizador de resina de poliestireno modificada superficialmente con bromuro de tributil fosfonio (catalizador F)

Se suspendieron 5,0 g de una resina de poliestireno en forma de perlas que contenía grupos 4-clorometilo disponible en el mercado, PS-C₆H₄CH₂Cl (fabricada por Argonaut Technologies, Inc., ArgoPore-Cl, 0,98 mmol-Cl/g) en 90 ml de tolueno en una atmósfera de argón, y se añadieron 500 mg de tributilfosfina mientras se agitaba de forma gradual en un matraz de tres bocas de 200 ml equipado con una cuchilla de agitación. La suspensión se hizo reaccionar a 110 °C durante una semana mientras se continuó la agitación de la suspensión en una atmósfera de argón. La solución se separó por filtración del producto suspendido después de la reacción, y el sólido obtenido se lavó secuencialmente con metanol, acetona y éter, se secó al aire y a continuación se secó a temperatura ambiente con un vacío de 1 torr o menos durante 6 horas para obtener de ese modo una resina de poliestireno modificada superficialmente con cloruro de tributil fosfonio, PS-C₆H₄CH₂PBu₃Cl. La cantidad de modificación de cloro de la resina de poliestireno obtenida fue de 1,0 mmol/g, y la cantidad de modificación de fósforo fue de 0,72 mmol/g.

El producto de reacción se llenó en un tubo cromatográfico, y se hicieron circular de forma gradual 175 ml de una solución en metanol que contenía un 3,5 % en masa de bromuro de tetrametilamonio. Después de la finalización, el producto de reacción se lavó suficientemente con metanol, acetona y éter en serie. El producto de reacción se transfirió a un tubo Schlenk y se desgasificó y se secó a 100 °C para obtener el catalizador F objetivo (resina de poliestireno modificada superficialmente con bromuro de tributil fosfonio, PS-C₆H₄CH₂PBu₃Br). La cantidad de modificación de bromo en el catalizador fue de 0,8 mmol/g, la cantidad de modificación de cloro fue de 0,05 mmol/g, y la cantidad de modificación de fósforo fue de 0,7 mmol/g.

Ejemplo 1: Ejemplo de producción del carbonato de propileno (1)

Se produjo carbonato de propileno usando un reactor de flujo continuo que se muestra la Figura 1.

Es decir, se llenaron 2 g del catalizador A en el reactor 3 que tenía un diámetro interno de 18 mm, una longitud de 40 cm y un volumen de 100 ml y se llenaron además bolas de acero inoxidable que tenían cada una un diámetro de partícula de 2 mm en la parte delantera y trasera del catalizador. A continuación, se suministró dióxido de carbono licuado en el reactor 3 a 0,1 ml/min mediante una bomba 1a. Posteriormente, la presión del reactor se ajustó a 7 MPa mediante una válvula 4 reguladora de contrapresión instalada corriente abajo del reactor 3, la temperatura del reactor 3 se aumentó a 100 °C en un horno 5 de carcasa de aluminio, y se continuó dejando fluir directamente el dióxido de carbono durante 2 días para secar el catalizador. A continuación, el suministro de dióxido de carbono en el reactor 3 se aumentó a 0,3 ml/min mediante la bomba 1a. Una mezcla de materiales de partida de óxido de propileno, carbonato de propileno y 2-bromoetanol, que se había ajustado previamente para que tuviera una proporción en volumen de 1 : 1 : 0,002 (2-bromoetanol/óxido de propileno = 2,0 mmol/mol), se suministró al reactor 3 a 0,1 ml/min mediante una bomba 1b para iniciar de ese modo una reacción de flujo continuo.

La tasa de conversión del óxido de propileno después de pasar 200 horas desde el inicio de la reacción fue de un 55 %, el rendimiento de carbonato de propileno fue de un 55 %, y la proporción de selección fue de un 99,9 % o más. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplos 2 a 6: Ejemplos de producción de los carbonatos de propileno (2) a (6)

Se produjeron carbonatos de propileno con la misma operación que en el Ejemplo 1 excepto por el cambio de la proporción en volumen de óxido de propileno, carbonato de propileno y 2-bromoetanol en el ajuste de los materiales de partida en la reacción de flujo continuo a 1 : 1 : 0,001 (Ejemplo 2), 1 : 1 : 0,0006 (Ejemplo 3), 1 : 1 : 0,0002 (Ejemplo 4), 1 : 1 : 0,005 (Ejemplo 5), 1 : 1 : 0,01 (Ejemplo 6) (2-bromoetanol/óxido de propileno = 1,0 (Ejemplo 2), 0,6 (Ejemplo 3), 0,2 (Ejemplo 4), 5 (Ejemplo 5), 10 (Ejemplo 6) mmol/mol). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 7: Evaluación de catalizador después de la reacción de flujo continuo en el Ejemplo 1

Se llevó a cabo un análisis por fluorescencia de rayos X en el catalizador después de la finalización de la reacción de flujo continuo en el Ejemplo 1. Como resultado, la cantidad de modificación de bromo fue de 0,47 mmol/g, y la cantidad de modificación de fósforo fue de 0,41 mmol/g.

Posteriormente, cuando se encontraron las proporciones residuales de bromo y fósforo en el catalizador de acuerdo con la siguiente fórmula, la proporción residual de bromo fue de un 80 %, y la proporción residual de fósforo fue de un 81 %.

Proporción residual de bromo = (cantidad de modificación de bromo del catalizador después de la reacción/cantidad de modificación de bromo del catalizador antes de la reacción) * 100

Proporción residual de fósforo = (cantidad de modificación de fósforo del catalizador después de la reacción/cantidad de modificación de fósforo del catalizador antes de la reacción) * 100

Además, a partir del catalizador después de la finalización de la reacción en el Ejemplo 1 que se ha descrito anteriormente, se sintetizó carbonato de propileno de modo discontinuo, y se evaluó la actividad del catalizador.

Es decir, se cargó una autoclave de 50 ml que contenía un agitador con 200 mg del catalizador que se sacó después de la reacción continua en el Ejemplo 1 y el catalizador se secó a presión reducida a 120 °C durante 1 hora. El interior de la autoclave se devolvió a la presión atmosférica y la temperatura ambiente con nitrógeno y a continuación se cargó con 4 ml (57 mmol) de óxido de propileno. Posteriormente, se llenó temporalmente dióxido de carbono hasta 1,5 MPa, el interior de la autoclave se calentó a continuación a 120 °C mientras se agitaba a 800 rpm mediante un rotador, y se llenó además dióxido de carbono para ajustar de ese modo la presión interna a 4,5 MPa y se dejó que la mezcla de reacción reaccionara durante 1 hora. Después de enfriar, el dióxido de carbono remanente se liberó para despresurizar el interior de la autoclave. La solución de reacción obtenida se analizó mediante cromatografía de gases. La tasa de conversión de óxido de propileno fue de un 41,0 %, el rendimiento de carbonato de propileno fue de un 41,0 %, y la proporción de selección fue de un 99,9 %. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplos 8 a 12: Evaluación de los catalizadores después de las reacciones continuas en los Ejemplos 2 a 6

5 Se evaluaron los catalizadores con la misma operación que en el Ejemplo 7 excepto por el reemplazo del catalizador después de la finalización de la reacción de flujo continuo en el Ejemplo 1 con los catalizadores después de la finalización de las reacciones de flujo continuo en los Ejemplos 2 a 6. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 1: Ejemplo de producción del carbonato de propileno (7)

10 Se produjo carbonato de propileno con la misma operación que en el Ejemplo 1 excepto por el reemplazo de la mezcla de materiales de partida con una mezcla de materiales de partida que se había ajustado previamente para que tuviera una proporción de volumen de óxido de propileno y carbonato de propileno de 1 : 1 sin la adición de 2-bromoetanol como material de partida en la reacción de flujo continuo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

15 Ejemplo Comparativo 2: Evaluación del catalizador después de la reacción continua en el Ejemplo Comparativo 1

Se evaluó el catalizador con la misma operación que en el Ejemplo 7 excepto por el reemplazo del catalizador después de la finalización de la reacción de flujo continuo en el Ejemplo 1 con el catalizador después de la finalización de la reacción de flujo continuo en el Ejemplo Comparativo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

20 Ejemplo Comparativo 3: Reacción de tipo discontinuo de catalizador antes de la reacción

25 Se evaluó el catalizador con la misma operación que en el Ejemplo 7 excepto por el reemplazo del catalizador después de la finalización de la reacción de flujo continuo en el Ejemplo 1 con un catalizador A sin utilizar. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Tabla 1]

	Reacción de flujo continuo			Análisis por fluorescencia de rayos X del catalizador después de la reacción					Resultados de la reacción discontinua		
	Condiciones de la reacción	Resultados de la reacción		Cantidad de Br (mmol/g)	Cantidad residual de Br (%)	Cantidad de P (mmol/g)	Cantidad residual de P (%)	Tasa de conversión (%)	Rendimiento (%)	Tasa de conversión (%)	Rendimiento (%)
		BrEtOH/PO (mmol/mol)	Tasa de conversión (%)								
Ejemplos 1, 7	2,0	55	55	0,47	80	0,41	81	41,0	41,0	41,0	
Ejemplos 2, 8	1,0	49	49	0,46	78	0,40	79	35,5	35,5	35,5	
Ejemplos 3, 9	0,6	39	39	0,45	76	0,40	79	28,8	28,8	28,8	
Ejemplos 4, 10	0,2	30	30	0,42	72	0,39	77	25,5	25,5	25,5	
Ejemplos 5, 11	5	58	58	0,48	81	0,41	82	40,9	40,9	40,9	
Ejemplos 6, 12	10	62	62	0,53	90	0,45	90	41,2	41,2	41,2	
Ejemplos Comparativos 1, 2	-	20	20	0,25	42	0,31	63	24,5	24,5	24,5	
Ejemplo comparativo 3	-	-	-	-	-	-	-	42,7	42,7	42,6	

En la Tabla, BrEtOH representa 2-bromoetanol, PO representa óxido de propileno, Br representa un átomo de bromo, y P representa un átomo de fósforo.

5 Como se muestra en la Tabla 1, se confirmó que los Ejemplos 1 a 6, a los que se añadió bromoetanol, mostraron mayores tasas de conversión y rendimientos en las reacciones de flujo continuo en comparación con el Ejemplo Comparativo 1, al que no se añadió bromoetanol.

10 Dado que se compararon las proporciones residuales de bromo de los catalizadores después de las reacciones, la proporción residual de bromo en el Ejemplo Comparativo 2, al que no se añadió bromoetanol, fue de un 42 %, que fue significativamente reducida; por el contrario, los Ejemplos 7 a 12, a los que se añadió bromoetanol, mostraron todos proporciones residuales elevadas tales como un 70 % o más. Además, cuando se compararon las tasas de conversión de los catalizadores después de la reacciones en las reacciones de tipo discontinuo, aunque la tasa de conversión del producto sin utilizar (Ejemplo Comparativo 3) fue de un 42,6 %, la tasa de conversión disminuyó a un 24,5 % en el Ejemplo Comparativo 2 sin la adición de bromoetanol. Por el contrario, el grado de disminución en las 15 tasas de conversión y los rendimientos fue menor en los Ejemplos 7 a 12, a los que se añadió bromoetanol. A partir de los resultados, se descubrió que cuando se produjo un carbonato cíclico con la adición de bromoetanol, la actividad catalítica apenas disminuye.

20 Ejemplo 13: Ejemplo de producción del carbonato de etileno (1)

Se produjo un carbonato de etileno usando el reactor de flujo continuo que se muestra en la Figura 2.

25 Es decir, se llenaron 530 g (1000 ml) del catalizador B en el reactor 16 que tenía un diámetro interno de 50 mm, una longitud de 100 cm y un volumen de 2000 ml, y se llenaron además perlas de vidrio que tenían cada una un diámetro de partícula de 4 mm en la parte delantera y trasera del catalizador.

30 Posteriormente, se abrió la válvula 18, se suministró nitrógeno al reactor 16 a 1 l/min, y además se hizo fluir agua a ebullición a la camisa 17 del reactor para aumentar la temperatura del reactor de 16 a 100 °C. Después de continuar haciendo fluir directamente nitrógeno durante 8 horas y que se secura el catalizador, se cerró la válvula 18 para terminar el secado del catalizador.

35 A continuación, se cargó óxido de etileno en el tanque 11 de almacenamiento de óxido de etileno y se cargó dióxido de carbono en el tanque 12 de almacenamiento de dióxido de carbono, respectivamente. Posteriormente, se cargaron 7 kg de carbonato de etileno, que se habían calentado previamente a 70 °C para que se disolvieran, en un tanque 20 de separación gas-líquido, y el carbonato de etileno se envió al precalentador 14 y el reactor 16 a 1200 g/h mediante la bomba 13d de modo que entrará en recirculación. En este procedimiento, el carbonato de etileno que se suministró al reactor 16 se calentó a una temperatura a la que la temperatura de entrada al reactor era de 100 °C mediante el precalentador 14.

40 A continuación, se suministró dióxido de carbono al reactor de 16 a 300 g/h mediante la bomba 13c, y las presiones del tanque 20 de separación gas-líquido, el precalentador 14 y el reactor 16 se ajustaron a 7 MPa mediante la válvula 19b reguladora de contrapresión. En este procedimiento, se agitó el dióxido de carbono mediante una mezcladora estática 15b para que se disolviera en el carbonato de etilo, y se suministró el dióxido de carbono en estado disuelto en el carbonato de etileno al precalentador 14 y el reactor 16.

45 A continuación, se ajustó el caudal de dióxido de carbono a 45 g/h y el caudal de carbonato de etileno en el que se disolvió el dióxido de carbono se ajustó a 1400 g/h mediante las bombas 13c y 13d, respectivamente, y las presiones del precalentador 14 y el reactor 16 se ajustaron a 7,5 MPa mediante la válvula 19a reguladora de contrapresión.

50 Posteriormente, se suministró 2-bromoetanol al reactor 16 a 0,43 g/h mediante la bomba 13b, y a continuación se suministró óxido de etileno al reactor de 16 a 30 g/h mediante la bomba 13a para iniciar de ese modo una reacción de flujo continuo.

55 En el suministro de 2-bromoetanol y óxido de etileno, el 2-bromoetanol y el óxido de etileno se mezclaron con el carbonato de etileno mediante una mezcladora estática 15a y la mezcla se suministró al reactor 16. Es decir, se suministraron juntos óxido de etileno, dióxido de carbono y 2-bromoetanol al reactor 16 estando disueltos en el carbonato de etileno. Haciendo circular de ese modo el carbonato de etileno, se pudo considerar el estado de reacción como una reacción pseudo líquido-sólido con un catalizador.

60 Después de que pasaran 6 horas desde el inicio de la reacción, con el fin de mantener el suministro de 2-bromoetanol al reactor 16 constante con una proporción 2-bromoetanol/óxido de etileno = 5 mmol/mol, el caudal del 2-bromoetanol se ajustó a 0,024 g/h mediante la bomba 13b y se continuó la reacción. El carbonato de etileno generado por la reacción se extrajo al tanque 22 de recepción mediante la válvula 21 de control de nivel de líquido.

65 La solución de reacción obtenida se analizó mediante cromatografía de gases a intervalos de tiempo predeterminados para descubrir el rendimiento del carbonato de etileno. Los resultados se muestran en la Figura 3.

Ejemplo Comparativo 4: Ejemplo de producción del carbonato de etileno (2)

Se sintetizó carbonato de etileno con la misma operación que en el Ejemplo 13 excepto en que no se suministro 2-bromoetanol mediante la bomba 13b. Los resultados se muestran en la Figura 3.

5

Ejemplo 14: Ejemplo de producción del carbonato de propileno (8)

Una autoclave de 50 ml que contenía un agitador se cargó con 200 mg del catalizador A y el catalizador se secó a presión reducida a 120 °C durante 1 hora. El interior de la autoclave se devolvió a la presión atmosférica y la temperatura ambiente con nitrógeno y a continuación se cargó con 0,57 mmol de 2-bromoetano y 4 ml (57 mmol) de óxido de propileno.

10

Posteriormente, se rellenó temporalmente dióxido de carbono hasta 1,5 MPa, el interior de la autoclave se calentó a continuación a 120 °C mientras se mantenía a 800 rpm mediante un rotador, y se llenó además dióxido de carbono para ajustar la presión interna a 4,5 MPa y se dejó que la mezcla de reacción reaccionara durante 1 hora. Después de enfriar, se liberó el dióxido de carbono remanente para despresurizar el interior de la autoclave. La solución de reacción obtenida se analizó mediante cromatografía de gases para descubrir la tasa de conversión del óxido de propileno y el rendimiento de carbonato de propileno. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

15

20 Ejemplo 15: Ejemplo de producción del carbonato de propileno (9)

Se produjo carbonato de propileno mediante una reacción de tipo discontinuo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 14 excepto por el reemplazo de 2-bromoetano con bromopropanol (mezcla de 2-bromo-1-propanol y 1-bromo-2-propanol, lo mismo que se aplicará en lo sucesivo en el presente documento). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

25

Ejemplos 16 a 21: Ejemplo de producción de los carbonatos de propileno (10) a (15)

Se produjo carbonato de propileno mediante una reacción de tipo discontinuo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 14 excepto por el reemplazo de 2-bromoetano con bromuro de terc-butilo (Ejemplo 16), bromuro de isobutilo (Ejemplo 17), bromuro de isopropilo (Ejemplo 18), 2-bromobutano (Ejemplo 19), bromoetano (Ejemplo 20) y 1-bromobutano (Ejemplo 21), respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

30

35 Ejemplo 22: Ejemplo de producción del carbonato de propileno (16)

Se produjo carbonato de propileno mediante una reacción de tipo discontinuo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 15 excepto por el reemplazo del catalizador A con el catalizador C. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

35

40 Ejemplo 23: Ejemplo de producción del carbonato de propileno (17)

Se produjo carbonato de propileno mediante una reacción de tipo discontinuo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 15 excepto por el reemplazo del catalizador A con el catalizador E. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

45

Ejemplo 24: Ejemplo de producción del carbonato de propileno (18)

Se produjo carbonato de propileno mediante una reacción de tipo discontinuo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 15 excepto por el reemplazo del catalizador A con el catalizador F. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

50

Ejemplo 25: Ejemplo de producción del carbonato de propileno (19)

Se produjo carbonato de propileno mediante una reacción de tipo discontinuo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 15 excepto por el reemplazo del catalizador A con 193 mg (0,57 mmol, 1 % en moles de óxido de propileno) de bromuro de tetrabutil fosfonio disponible en el mercado (producido por Aldrich). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

55

60 Ejemplo 26: Ejemplo de producción del carbonato de propileno (20)

Se produjo carbonato de propileno mediante una reacción de tipo discontinuo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 15 excepto por el reemplazo del catalizador A con un sistema de un uso de combinación de 200 mg de gel de sílice en forma de perlas (CARIACT Q-10 producido por FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD., diámetro medio de poro de 10 nm, diámetro de partícula de 1,2 a 2,4 mm, área superficial específica de 300 m²/g) y 193 mg (0,57 mmol, 1 % en moles de óxido de propileno) de bromuro de tetrabutil fosfonio (producido por Aldrich). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

60

65

Ejemplo 27: Ejemplo de producción del carbonato de propileno (21)

5 Se produjo carbonato de propileno mediante una reacción de tipo discontinuo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 15 excepto por el reemplazo del catalizador A con 275 mg (0,57 mmol, 1 % en moles de óxido de propileno) de bromuro de tetrabutil amonio disponible en el mercado (producido por Aldrich). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 28: Ejemplo de producción del carbonato de propileno (22)

10 Se produjo carbonato de propileno mediante una reacción de tipo discontinuo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 15 excepto por el reemplazo del catalizador A con un sistema de un uso de combinación de 200 mg de gel de sílice en forma de perlas (CARIACT Q-10 producido por FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD., diámetro medio de poro de 10 nm, diámetro de partícula de 1,2 a 2,4 mm, área superficial específica de 300 m²/g) y 275 mg (0,57 mmol, 1 % en moles de óxido de propileno) de bromuro de tetrabutil amonio (producido por Aldrich). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 5: Ejemplo de producción del carbonato de propileno (23)

20 Se produjo carbonato de propileno mediante una reacción de tipo discontinuo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo Comparativo 3 excepto por el reemplazo del catalizador A con el catalizador C. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Los resultados del Ejemplo Comparativo 3 también se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 6: Ejemplo de producción del carbonato de propileno (24)

25 Se produjo carbonato de propileno mediante una reacción de tipo discontinuo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo Comparativo 3 excepto por el reemplazo del catalizador A con el catalizador E. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 7: Ejemplo de producción del carbonato de propileno (25)

30 Se produjo carbonato de propileno mediante una reacción de tipo discontinuo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo Comparativo 3 excepto por el reemplazo del catalizador A con el catalizador F. Los resultados se muestran en la Figura 2.

35 Ejemplo Comparativo 8: Ejemplo de producción del carbonato de propileno (26)

Se produjo carbonato de propileno mediante una reacción de tipo discontinuo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 25 excepto en que no se añadió bromopropanol. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

40 Ejemplo Comparativo 9: Ejemplo de producción del carbonato de propileno (27)

Se produjo carbonato de propileno mediante una reacción de tipo discontinuo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 26 excepto en que no se añadió bromopropanol. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

45 Ejemplo Comparativo 10: Ejemplo de producción del carbonato de propileno (28)

Se produjo carbonato de propileno mediante una reacción de tipo discontinuo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 27 excepto en que no se añadió bromopropanol. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

50 Ejemplo Comparativo 11: Ejemplo de producción del carbonato de propileno (29)

Se produjo carbonato de propileno mediante una reacción de tipo discontinuo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 28 excepto en que no se añadió bromopropanol. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

55 [Tabla 2]

	Catalizador	Compuesto de organohalógeno	Tasa de conversión (%)	Rendimiento (%)
Ejemplo 14	Catalizador A	2-bromoetanol	65,1	65,1
Ejemplo 15	Catalizador A	bromopropanol	70,1	70,1
Ejemplo 16	Catalizador A	bromuro de terc-butilo	61,4	59,5
Ejemplo 17	Catalizador A	bromuro de isobutilo	47,9	47,8
Ejemplo 18	Catalizador A	bromuro de isopropilo	47,8	47,7

	Catalizador	Compuesto de organohalógeno	Tasa de conversión (%)	Rendimiento (%)
Ejemplo 19	Catalizador A	2-bromobutano	47,6	47,5
Ejemplo 20	Catalizador A	bromoetano	46,7	46,6
Ejemplo 21	Catalizador A	1-bromobutano	45,2	45,1
Ejemplo Comparativo 3	Catalizador A	Ninguno	42,7	42,6
Ejemplo 22	Catalizador C	bromopropanol	75,0	74,8
Ejemplo Comparativo 5	Catalizador C	Ninguno	23,7	23,6
Ejemplo 23	Catalizador E	bromopropanol	92,0	91,9
Ejemplo Comparativo 6	Catalizador E	Ninguno	43,4	43,3
Ejemplo 24	Catalizador F	bromopropanol	45,9	45,8
Ejemplo Comparativo 7	Catalizador F	Ninguno	16,1	16,0
Ejemplo 25	PBu ₄ Br	bromopropanol	75,9	75,9
Ejemplo Comparativo 8	PBu ₄ Br	Ninguno	30,5	30,5
Ejemplo 26	PBu ₄ Br + SiO ₂	bromopropanol	93,0	92,8
Ejemplo Comparativo 9	PBu ₄ Br + SiO ₂	Ninguno	61,9	61,7
Ejemplo 27	NBu ₄ Br	bromopropanol	73,0	73,0
Ejemplo Comparativo 10	NBu ₄ Br	Ninguno	28,1	28,1
Ejemplo 28	NBu ₄ Br + SiO ₂	bromopropanol	92,7	92,6
Ejemplo Comparativo 11	NBu ₄ Br + SiO ₂	Ninguno	62,0	61,8

Ejemplo 29: Ejemplo de producción del carbonato de propileno (30)

5 En primer lugar, se llevó a cabo una reacción de flujo continuo con la misma operación que en el Ejemplo Comparativo 1 desde el inicio de la reacción hasta 180 horas excepto por el reemplazo del catalizador A con el catalizador D, y después de que pasaran 180 horas desde el inicio de la reacción, la mezcla de materiales de partida que se suministró se cambió a una mezcla de materiales de partida que se había ajustado previamente para que tuviera una proporción en volumen de óxido de propileno, carbonato de propileno y 2-bromoetanol de 1 : 1 : 0,002 (2-bromoetanol/óxido de propileno = 2,0 mmol/mol).

10 Aunque el rendimiento de carbonato de propileno después de que pasaran 180 horas desde el inicio de la reacción fue de un 30 %, el rendimiento mejoró hasta un 60 % después de que pasaran 200 horas desde el inicio de la reacción, y no se observó ninguna reducción del rendimiento del carbonato de propileno incluso después de que pasaran 370 horas desde el inicio de la reacción. El cambio en los rendimientos del carbonato de propileno se muestra en la Figura 4.

15 El catalizador después de la finalización de la reacción de flujo continuo que se ha descrito anteriormente se analizó mediante fluorescencia de rayos X. La cantidad de modificación de bromuro fue de 0,21 mmol/g, y la cantidad de modificación de fósforo fue de 0,21 mmol/g. La cantidad de modificación de cloro fue menor que el límite de detección.

20 Dado que las proporciones residuales de un elemento de halógeno y fósforo en el catalizador se calcularon de acuerdo con la siguiente fórmula, la proporción residual de bromo fue de un 50 %, y la proporción residual de fósforo fue de un 68 %.

25 Proporción residual de halógeno = {cantidad de modificación de bromo del catalizador después de la reacción/(cantidad de modificación de bromo del catalizador antes de la reacción + cantidad de modificación de cloro del catalizador antes de la reacción)} * 100

30 Proporción residual de fósforo = (cantidad de modificación de fósforo del catalizador después de la reacción/cantidad de modificación de fósforo del catalizador antes de la reacción) * 100

Como se muestra en los ejemplos que se han descrito anteriormente, en la síntesis de un carbonato cíclico obtenido por reacción de epóxido y dióxido de carbono, el rendimiento mejoró y la reducción de la actividad catalítica se

suprimió significativamente mediante la adición de un compuesto de organohalógeno.

Lista de signos de referencia

5	1a a 1b, 13a a 13d:	Bombas
	2:	Mezcladora de fluidos
	3, 16:	Reactores
	4:	Dispositivo de control de presión
	5:	Dispositivo de control de temperatura
10	11:	Tanque de almacenamiento de óxido de etileno
	12:	Tanque de almacenamiento de dióxido de carbono
	14:	Pre calentador
	15a y 15b:	Mezcladoras estáticas
	17:	Camisa del reactor
15	18:	Válvula
	19a a 19b:	Válvulas reguladoras de contrapresión
	20:	Tanque de separación gas-líquido
	21:	Válvula de control del nivel de líquido
	22:	Tanque de recepción
20		

REIVINDICACIONES

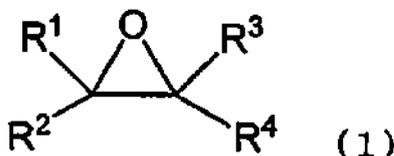
1. Método para producir un carbonato cíclico por reacción de epóxido y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de sal de onio cuaternario seleccionado entre el grupo que consiste en una sal de amonio cuaternario que tiene un anión halogenado como contraión y una sal de fosfonio cuaternario que tiene un anión como contraión, o en presencia de un catalizador sólido obtenido por inmovilización de la sal de onio cuaternario sobre un soporte, donde un compuesto de organomonohalógeno representado por la siguiente fórmula (2):



- 10 donde R representa un alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o hidroalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y Z representa un átomo de bromo, se añade al sistema de reacción en una cantidad de 1×10^{-5} a 1 mol con respecto a 1 mol del epóxido.

- 15 2. El método de producción de acuerdo con la reivindicación 1, donde el soporte es un soporte de óxido inorgánico.

3. El método de producción de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde el epóxido es un compuesto representado por la siguiente fórmula (1):



- 20 R^1 y R^2 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, alqueno que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, haloalqueno que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono o ciano, y R^3 y R^4 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, ciano o arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; con la condición de que cualquiera de R^3 o R^4 pueda formar cicloalquilo con cualquiera de R^1 o R^2 .

- 30 4. El método de producción de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el catalizador es un catalizador sólido obtenible por inmovilización de una sal de onio cuaternario seleccionada entre el grupo que consiste en una sal de amonio cuaternario que tiene un anión halogenado como contraión y un ion fosfonio cuaternario que tiene un anión halogenado como contraión sobre un soporte, y el catalizador se llena en un reactor tubular de lecho fijo, y el compuesto de organomonohalógeno se suministra al reactor tubular de lecho fijo, se suministran continuamente dióxido de carbono y epóxido al reactor tubular de lecho fijo para que se pongan en contacto con el catalizador y, al mismo tiempo, la solución de reacción contenida en el reactor tubular de lecho fijo se extrae continuamente para producir continuamente el carbonato cíclico.

- 40 5. El método de producción de acuerdo con la reivindicación 4, donde una parte de la solución de reacción obtenida mediante extracción continua del reactor tubular de lecho fijo se suministra al reactor tubular de lecho fijo de modo que entre en recirculación.

6. El método de producción de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el compuesto de organomonohalógeno es un alcohol monohalogenado seleccionado entre el grupo que consiste en bromometanol, bromoetanol, bromopropanol, bromobutanol, y bromopentanol.

FIG. 1

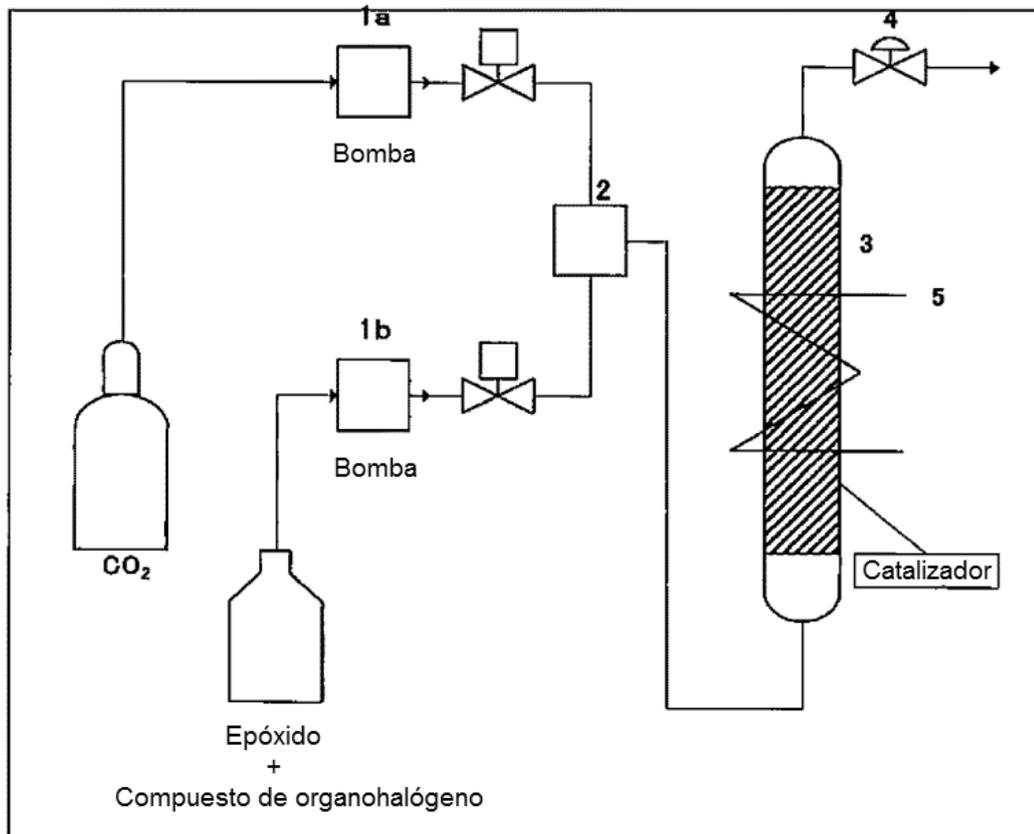


FIG. 2

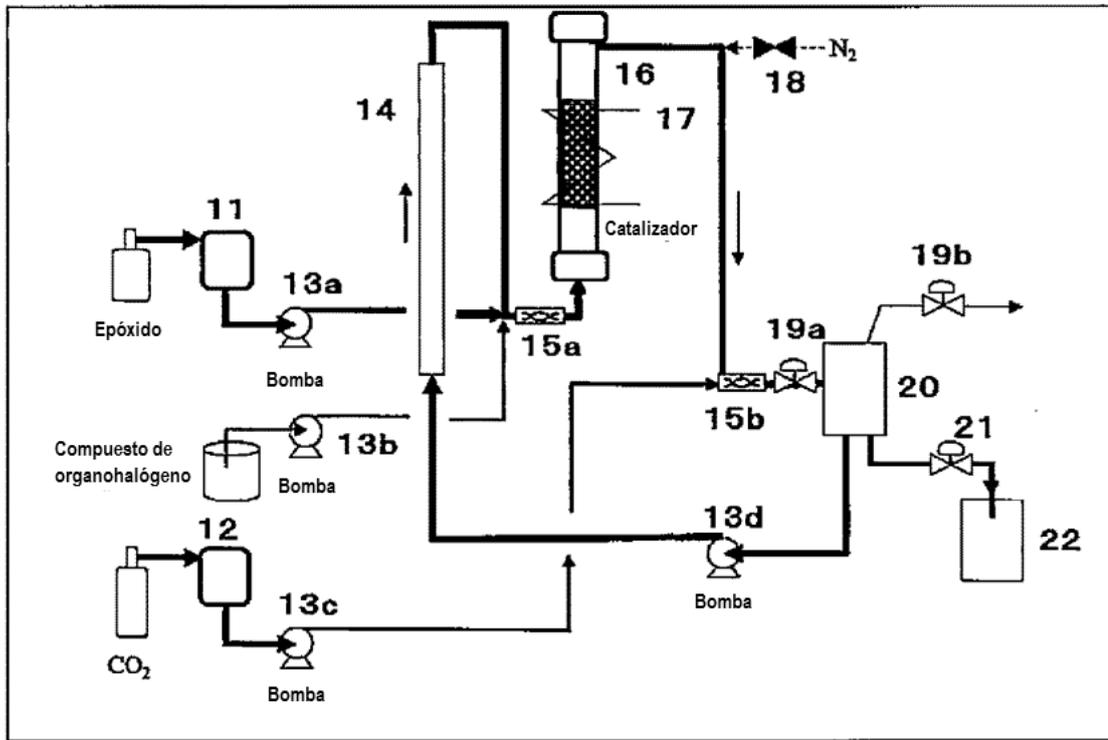


FIG. 3

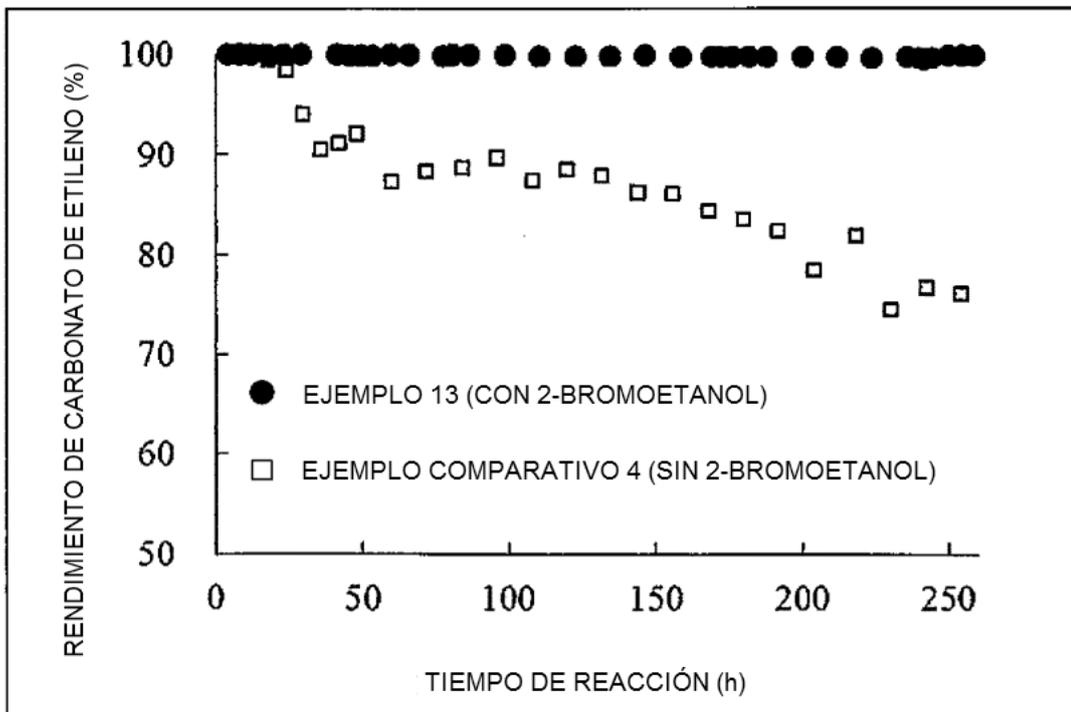


FIG.4

