

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 1003377-7 A2**

(22) Data de Depósito: 29/09/2010
(43) Data da Publicação: 29/01/2013
(RPI 2195)



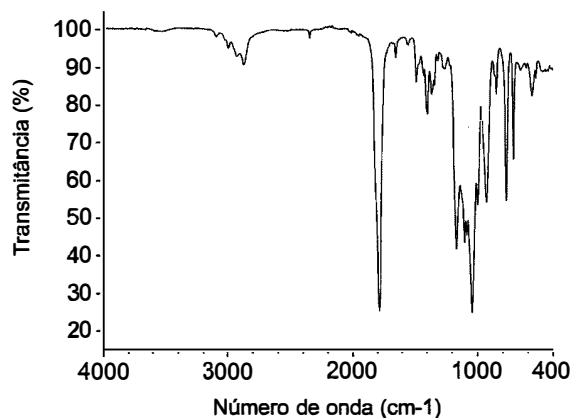
(51) *Int.Cl.:*
C07C 68/04
B01J 29/40
B01J 29/65

(54) **Título:** PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CARBONATOS CÍCLICOS

(73) **Titular(es):** Ideom Tecnologia Ltda, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

(72) **Inventor(es):** Edson Comin, Kátia Bernardo Gusmão, Marcelo Luis Mignoni, Roberto Fernando de Souza

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CARBONATOS CÍCLICOS. A presente invenção refere-se a um processo de síntese de carbonatos cíclicos empregando CO₂ como material de partida e catalisadores zeolíticos heterogêneos contendo líquidos iônicos em sua estrutura. O processo é realizado preferencialmente sob temperaturas relativamente baixas sob agitação e pressão de CO₂. O processo permite a síntese seletiva do carbonato de etileno, propileno, carbonato de alil glicidila, entre outros; através da escolha conveniente das condições reacionais.



“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CARBONATOS CÍCLICOS”
CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo de síntese de carbonatos cíclicos empregando CO₂ como material de partida e catalisadores zeolíticos heterogêneos contendo líquidos iônicos em sua estrutura. O processo é realizado preferencialmente sob temperaturas relativamente baixas sob agitação e pressão de CO₂. O processo permite a síntese seletiva do carbonato de etileno, propileno, carbonato de alil glicidila, entre outros; através da escolha conveniente das condições reacionais.

10 ESTADO DA TÉCNICA

Um dos principais fatores no processo de obtenção de carbonatos cíclicos é o catalisador. Desta forma, vêm sendo estudadas e desenvolvidas tecnologias que possam otimizar rendimentos e reduzir custos.

Diferentes catalisadores para adição de dióxido de carbono a epóxidos vêm sendo desenvolvidos. Um exemplo de tais catalisadores são sais de metais alcalinos usados por Kiahara em J. Org. Chem. 1993, 58 (23), 6198. Neste trabalho foram analisados diferentes haletos, destacando-se o uso de sais de lítio e sais de sódio. Sendo que, os sais de lítio foram mais ativos que sais de sódio. Considerações sobre o mecanismo de formação dos carbonatos cíclicos, sob diferentes pressões de CO₂, são descritas neste trabalho. Apesar de o sistema obter altas conversões empregando sais de lítio, este sistema faz uso do solvente N-metilpirolidona como meio para que a reação ocorra.

Sais de metais alcalinos combinados com éteres de coroa foram usados por Rokicki em Monatsh. Chem. 1984, 115 (2), 205. Após 24 horas sob temperatura de 120°C e pressão de 40 atm de CO₂ foram obtidos altos rendimentos para carbonato cíclico. Assim como no exemplo anterior, este processo também faz uso de um solvente para obter altos rendimentos.

Matsuda e colaboradores em Chem. Lett. 1979, 5, 573

empregaram catalisadores de antimônio como o dibrometo de trifenilantimônio e o brometo de tetrafenilantimônio na síntese de carbonatos cíclicos. Rendimentos superiores a 90% foram obtidos para reações entre 8 e 16 minutos sob temperatura de 120°C e 50 atm de CO₂.

5 Complexos de zinco foram amplamente estudados como catalisadores para a formação de carbonatos cíclicos. Complexos de zinco tendem a formar seletivamente policarbonatos sob temperaturas abaixo de 100°C ao passo que, em temperaturas superiores a 100°C formam carbonatos cíclicos, tal como relatado por Kuran em *Macromol. Chem. Phys.* 1994, 195
10 (3), 977 usando catalisadores baseados em dietil zinco e polihidroxifenóis. Apesar do uso de altas temperaturas, este sistema apresenta como principal desvantagem a baixa seletividade para carbonatos cíclicos e baixa conversão, uma vez que os rendimentos para carbonatos cíclicos variaram entre 1,5 e 20,1%.

15 Complexos de paládio foram usados na adição de CO₂ a vinil-epóxidos por Fujinami em *Chem. Lett.* 1985, (2), 199. Nesse trabalho, os autores descreveram 96% de rendimento na conversão de óxido de 1,3-butadieno sob temperatura de 0°C e pressão atmosférica de CO₂ em 15 minutos de reação. Porém, o sistema apresentou como desvantagens a
20 necessidade de resfriamento à temperatura de 0°C e o uso de catalisador de paládio, um metal de transição de custo elevado.

Houve também o desenvolvimento dos líquidos iônicos como catalisadores para diversas reações, o que motivou Peng e Deng em *New J. Chem.* 2001, 25 (4), 639, onde a cicloadição de CO₂ ao óxido de propileno foi
25 efetivamente catalisada pelo líquido iônico tetrafluoroborato de 3-metil-1-butylimidazólio (BMI.BF₄). Sob temperatura de 110°C, tempo reacional de 6 horas e pressão de 20 a 45 atm, em presença de 2,5 mol% de BMI.BF₄, foi obtido quantitativamente carbonato de propileno. Apesar de ótimas conversões e seletividade, o método apresentou como desvantagem a

necessidade de destilação dos carbonatos cíclicos obtidos. O alto ponto de ebulição dos produtos dificultou ainda mais a sua separação.

Outro exemplo é reportado por Kawanami em Chem. Commun. 2003, (7), 896, onde os autores obtiveram carbonato de propileno com rendimentos próximos a 100% e total seletividade em presença do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazólio em apenas 5 minutos usando CO₂ em estado supercrítico. Da mesma forma que os demais processos do estado da técnica que empregam líquidos iônicos em meio homogêneo, a separação dos produtos obtidos do líquido iônico é difícil e necessita de equipamentos especiais, fato que dificulta sua implementação para processos em larga escala.

Yang *et.al.* em Chem. Commun. 2002, (3), 274 descreveram o uso de líquido iônico como meio de reação para ativação eletroquímica do CO₂ para a síntese de carbonatos cíclicos. A conversão do epóxido e a seletividade dependem da estrutura do epóxido. Foi encontrado que as melhores taxas de conversão, seletividade e eficiência de corrente são para a conversão do óxido de propileno a carbonato de propileno, quando comparado com outros epóxidos tais como epíclorohidrina e óxido de estireno. Um rendimento de 92% foi obtido para o óxido de propileno sob diferença de potencial de -2,4 V usando eletrodos de Ag/AgCl e pressão atmosférica de dióxido de carbono. Apesar de se obter um bom rendimento, o sistema é complexo, além de fazer uso de energia elétrica e demandar grandes quantidades de líquido iônico.

Uma inconveniência que todos os processos descritos acima têm em comum é o fato de que todos os catalisadores aplicados são catalisadores homogêneos. Em sistemas catalíticos homogêneos, as reações podem ser eficientemente realizadas com altos rendimentos e altas seletividades, porém o grande problema destas reações está na separação dos produtos obtidos, no caso, carbonatos cíclicos que apresentam altos pontos de

ebulição, ou seja, a remoção dos catalisadores do produto final, de modo que possa garantir pureza e rendimento, é complicada e demorada.

Destaca-se o uso de catalisadores heterogêneos híbridos usados por Udayakumar em diversos trabalhos. Estudo relatado em Appl. Catal., A 2008, 347 (2), 192 onde diferentes trialkilaminas foram imobilizadas em sólido mesoporoso MCM-41 funcionalizado. Dentre os resultados publicados, os autores obtiveram 72% de conversão para o epóxido de alil glicidila com seletividade superior a 99% para o carbonato de alil glicidila em um tempo reacional de 6 horas usando pressão de 1,76 MPa de dióxido de carbono sob temperatura de 110°C. Apesar do sistema realizado por Udayakumar solucionar problemas relativos à separação dos produtos obtidos, ele ainda apresenta menor seletividade e preparo mais complexo do suporte contendo o catalisador, quando comparado com a presente invenção, uma vez que o líquido iônico fica ancorado (ligado de modo covalente) à superfície do sólido mesoporoso. Além disso, a abertura dos poros do sólido mesoporoso chega a ser maior que os da zeólita da presente invenção, o que acaba permitindo que o líquido iônico venha a reagir com outras partes da cadeia do epóxido.

Desta forma, a presente invenção faz uso de um catalisador heterogêneo que consiste de um material zeolítico contendo líquidos iônicos em seus poros, o que facilita a separação dos produtos, uma vez que através de um simples processo de filtração o produto pode ser separado dos catalisadores e, na grande maioria dos casos, o catalisador pode ser reutilizado diversas vezes, apresentando maior possibilidade de ser empregado em grande escala.

Um ponto chave na síntese seletiva dos carbonatos cíclicos está na escolha dos líquidos iônicos contidos nas zeólitas, juntamente com a pressão de CO₂ escolhida e a temperatura adequada para cada epóxido utilizado.

A zeólita contendo líquido iônico é um catalisador que induz a adição de CO₂ aos epóxidos, constituindo-se num componente essencial ao sistema de reação. O uso de CO₂ em estado supercrítico também age como componente essencial, pois além de ser um dos reagentes funciona como um solvente para a formação dos carbonatos cíclicos.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção contempla um processo de síntese de carbonatos cíclicos em presença de um material zeolítico contendo líquidos iônicos em seus poros, sob pressão de CO₂ supercrítico. A zeólita contendo líquido iônico realiza a inserção da molécula de CO₂ no anel epóxido, formando o carbonato cíclico. Isso acontece porque a zeólita da presente invenção compreende o líquido iônico dentro dos seus poros, os quais fornecem um espaço muito limitado para que a reação com o epóxido aconteça. Assim, o líquido iônico acaba reagindo somente com a ponta do epóxido, sem interagir com o resto da cadeia.

É também um objeto da presente invenção o uso de catalisador do tipo zeólita contendo líquido iônico na preparação de carbonatos cíclicos de acordo com o processo da presente invenção.

Em uma modalidade preferencial da presente invenção, o líquido iônico contido é um sal de 1,3-dialquilimidazólio combinado com ânions pouco coordenantes, como por exemplo, o tetrafluoroborato [BF₄]⁻, o hexafluorofosfato [PF₆]⁻, o tetracloroaluminato [AlCl₄]⁻, o cloreto [Cl]⁻ ou seus congêneres. Estes líquidos iônicos utilizados no processo podem ser obtidos pela reação entre um composto alquil-imidazol apropriado e um halogeneto de alquila conforme descrito em Org. Synth. 2003, 79, 236.

Dependendo das condições reacionais podem ser usadas diferentes estruturas zeolíticas, tais como a ZSM-5, a zeólita Beta, a zeólita ZSM-35, além de outras estruturas similares. Preferencialmente, a estrutura zeolítica da presente invenção é a zeólita Beta.

A síntese destes catalisadores, ou seja, estruturas zeolíticas obtidas utilizando-se líquidos iônicos como direcionadores de estrutura é descrita no pedido de patente depositado no dia 19/04/2010 junto ao INPI com o número de protocolo 016100002076. O direcionador de estrutura remanescente da síntese do material age, juntamente com a zeólita, como catalisador do processo.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A Figura 1 mostra um espectrograma na região do infravermelho do carbonato de alil glicidila, conforme descrito no Exemplo 5.

O espectrograma representado na Figura 1 apresenta os seguintes sinais: deformação axial em 1167 cm^{-1} (C-O-C), deformação axial em 1648 cm^{-1} (C=C), deformação axial em 1784 cm^{-1} (C=O), deformação angular em 2866 cm^{-1} (-O-CH₂).

A Figura 2 apresenta a análise de espectrometria de massas do carbonato de alil glicidila, conforme descrito no Exemplo 5. Com base no resultado pode-se atribuir as seguintes clivagens: $m/z=41$ referente ao fragmento terminal da cadeia alquílica; $m/z=43$ referente ao anel epóxido; $m/z=57$ referente ao anel epóxido e CH₂ vizinho e $m/z=71$ referente a cadeia alquílica; $m/z=87$ referente ao anel carbonato. Foi evidenciado sinal referente ao íon molecular + H em $m/z=159$.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O processo de produção de carbonatos cíclicos da presente invenção compreende as etapas de:

- a) adicionar, em um reator, um catalisador consistindo de zeólita heterogênea com líquido iônico e um epóxido;
- b) submeter o reator a aquecimento, agitação e a uma pressão de CO₂ supercrítico; e
- c) filtrar o carbonato cíclico obtido.

No processo da presente invenção, a reação de adição de CO₂ a

epóxidos é realizada em reator autoclave de aço inox. O reator autoclave é colocado em estufa sob aquecimento para remoção de água fisissorvida nas paredes do copo do reator. O processo de síntese é realizado em temperaturas que variam desde a temperatura ambiente até 300°C, sendo preferencialmente utilizadas temperaturas até 160°C. A pressão de CO₂ usada varia da pressão ambiente a 70 atm, sendo preferencialmente utilizada uma pressão de até 50 atm. O tempo reacional pode variar de 5 a 120 horas, preferencialmente de 5 a 72 horas, e mais preferencialmente de 6 a 36 horas, dependendo da temperatura.

10 Após o término do tempo da síntese, os carbonatos sintetizados são separados do catalisador através de uma simples filtração e são então analisados, conforme necessário.

O líquido iônico contido na zeólita é, preferencialmente, um sal de 1,3-dialquilimidazólio combinado com ânions pouco coordenantes, selecionados do grupo consistindo de tetrafluoroborato [BF₄]⁻, hexafluorofosfato [PF₆]⁻, tetracloroaluminato [AlCl₄]⁻, o cloreto [Cl]⁻ ou seus congêneres.

Além disso, dependendo das condições reacionais, podem ser usadas diferentes estruturas zeolíticas no processo da presente invenção, tais como a ZSM-5, a zeólita Beta, a zeólita ZSM-35, além de outras estruturas similares. Preferencialmente, a estrutura zeolítica empregada no processo da presente invenção é a zeólita Beta. O processo apresenta como principal característica a seletividade total para o carbonato cíclico, devido a heterogeneidade do processo e ao fato do líquido iônico contido no poro da zeólita reagir somente com a ponta da cadeia do epóxido, sem interagir com o resto da cadeia além do fato de não ser necessário o uso de qualquer solvente devido à aplicação do CO₂ supercrítico.

A interação do líquido iônico somente com a ponta da cadeia do epóxido se dá pelo fato de que a zeólita utilizada no processo da presente

invenção compreende o líquido iônico dentro de seus poros, os quais fornecem um espaço muito limitado para que a reação com o epóxido aconteça, o que impede que o líquido iônico interaja com o resto da cadeia.

Ainda, outra vantagem da presente invenção é que devido à heterogeneidade da reação, além do catalisador ser facilmente removido através de uma simples filtração, o mesmo pode ser reutilizado várias vezes, podendo ser aplicado em processos em grande escala. Uma melhor compreensão da presente invenção e de seus fatores de modulação pode ser obtida através dos exemplos a seguir.

10 EXEMPLOS

Os exemplos aqui descritos tratam de realizações preferidas da presente invenção, e têm propósito meramente ilustrativo e não limitativo, não devendo ser interpretados de modo a restringir ou limitar o escopo da presente invenção, a qual deve ser interpretada conforme o escopo das reivindicações aqui anexas.

15 EXEMPLO 1

Em um reator com volume interno de 50 mL adicionou-se 0,250 g de zeólita Beta contendo líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl) e 40 mmols de epóxido de alil glicidila. O reator foi fechado e através de válvulas foi removido o ar do reator através da purga com CO₂ (3 vezes), com o objetivo de remover oxigênio e umidade. Realizada a etapa de ambientação da atmosfera do reator, o mesmo foi pressurizado a 50 atm e submetido a agitação e temperatura de 110°C.

O aquecimento foi mantido durante 36 horas. Ao término da reação o carbonato resultante foi filtrado e analisado pela técnica de cromatografia gasosa a fim de determinar a conversão.

Através do cromatograma foi determinado 86,2% de conversão.

EXEMPLO 2

Adotando-se o mesmo procedimento descrito no exemplo 1, variando-se basicamente que o reator autoclave foi submetido à temperatura de 130°C durante o processo de síntese e tempo reacional de 7 horas. O produto resultante foi analisado por cromatografia gasosa e assim
5 determinada a conversão e seletividade. Com base no cromatograma a conversão foi de 86% e total seletividade para o carbonato de alil glicidila.

EXEMPLO 3

Reação realizada empregando mesmo procedimento descrito no exemplo 1, porém variando-se a temperatura de síntese, neste exemplo
10 para 145°C. Resultados comprovaram forte dependência da temperatura na velocidade das reações. Foram necessárias 7,3 horas de reação usando CO₂ em estado supercrítico para conversão seletiva de 98,6% do epóxido de alil glicidila.

EXEMPLO 4

Adotando-se o mesmo procedimento, porém empregando menores quantidades de catalisador que em exemplos anteriores, a reação foi realizada sob temperatura de 145°C e 125 mg de zeólita Beta contendo líquido iônico BMI.Cl para 40 mmols de epóxido de alil glicidila. Após 6 horas de reação sistema apresentou 94,9 % de conversão.
15

EXEMPLO 5

Processo similar ao exemplo 1, porém variando-se a temperatura de síntese. Neste exemplo a reação é realizada a temperatura de 155°C. Em apenas 4,1 horas foi alcançado 99,3% de conversão do epóxido de alil glicidila. Amostra desta reação purificada por destilação foi analisada por
25 espectroscopia na região do infravermelho e espectrometria de massas. O espectrograma é apresentado na Figura 1.

Todos os documentos aqui citados estão, em sua parte relevante, aqui incorporados, a título de referência. A citação de qualquer documento não deve ser interpretada como admissão de que este represente

técnica anterior com respeito à presente invenção. Embora realizações preferenciais da presente invenção tenham sido ilustradas nos exemplos e desenhos anexos, e descritas no presente relatório descritivo, deve ficar evidente a um técnico no assunto que a invenção não é limitada às realizações aqui descritas, mas várias outras alterações, modificações e substituições podem ser feitas sem que se desvie do caráter e âmbito da invenção, o qual é definido nas reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparação de carbonatos cíclicos caracterizado por compreender as etapas de:

a) adicionar, em um reator, um catalisador consistindo de zeólita heterogênea com líquido iônico e um epóxido, a uma temperatura que varia da temperatura ambiente até 300°C;

b) submeter o reator a aquecimento, agitação, e a uma pressão de CO₂ supercrítico, que varia da pressão ambiente a 70 atm; e

c) filtrar o carbonato cíclico obtido.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a temperatura de reação é de até 160°C.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a pressão de CO₂ é de até 50 atm.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o tempo reacional varia de 5 a 120 horas.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o tempo reacional varia de 5 a 72 horas.

6. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o tempo reacional varia de 6 a 36 horas.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o dito líquido iônico consiste de um sal de 1,3-dialquilimidazólio combinado com ânions pouco coordenantes.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que os ditos ânions são selecionados do grupo consistindo de tetrafluoroborato [BF₄]⁻, hexafluorofosfato [PF₆]⁻, tetracloroaluminato [AlCl₄]⁻, cloreto [Cl]⁻ ou seus congêneres.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a dita zeólita é selecionada do grupo consistindo de zeólita ZSM-5, zeólita Beta, zeólita ZSM-35 e estruturas

similares.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a dita zeólita é a zeólita Beta.

5 11. Uso de catalisador do tipo zeólita contendo líquido iônico caracterizado pelo fato de ser para a preparação de carbonatos cíclicos conforme definido nas reivindicações 1 a 10.

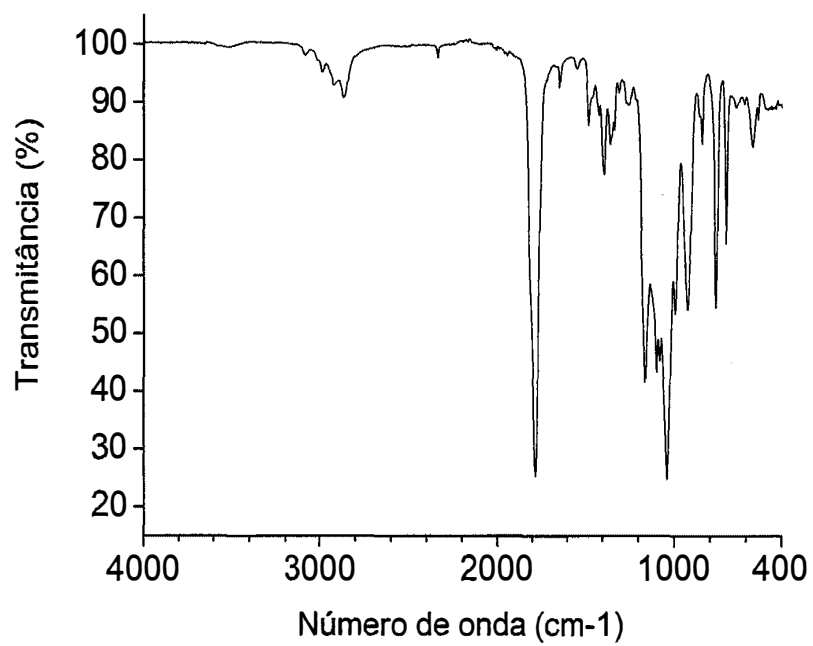


Figura 1

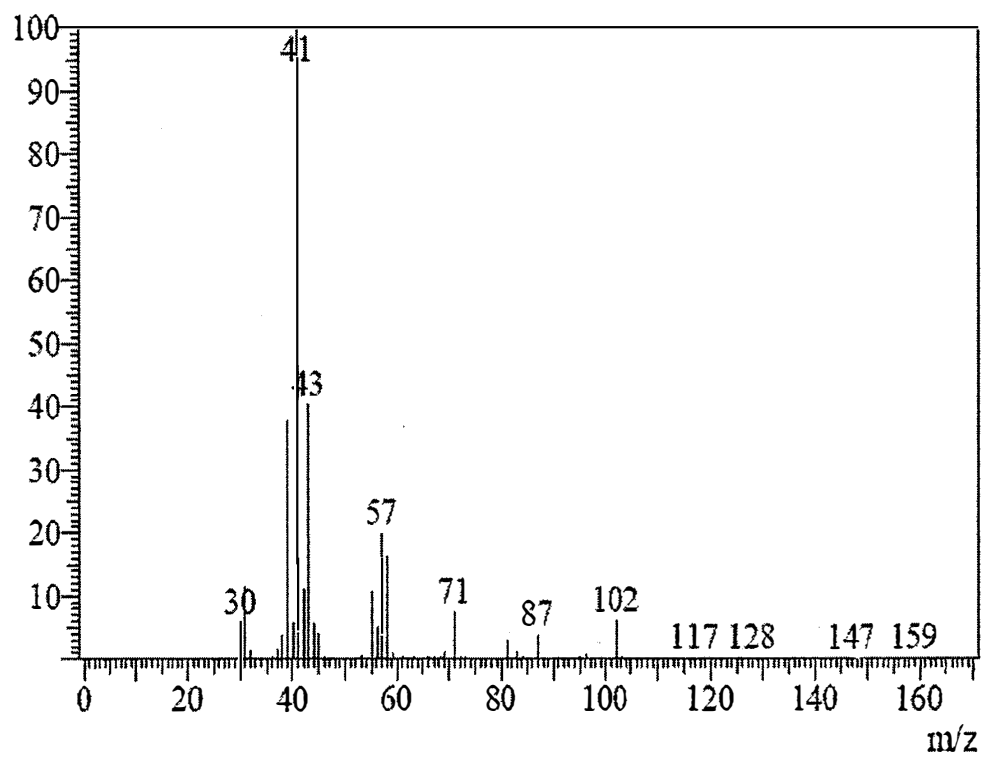


Figura 2

RESUMO**“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CARBONATOS CÍCLICOS”**

A presente invenção refere-se a um processo de síntese de carbonatos cíclicos empregando CO₂ como material de partida e catalisadores zeólíticos heterogêneos contendo líquidos iônicos em sua estrutura. O processo é realizado preferencialmente sob temperaturas relativamente baixas sob agitação e pressão de CO₂. O processo permite a síntese seletiva do carbonato de etileno, propileno, carbonato de alil glicidila, entre outros; através da escolha conveniente das condições reacionais.