

Sposób otrzymywania węglanów cyklicznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania węglanu etylenu z dwutlenku węgla oraz tlenu etylenu w obecności katalizatorów.

5

Znaczenie cyklicznych węglanów, zwłaszcza węglanu etylenu, rośnie ze względu na ich wykorzystanie w syntezie poliwęglanów, zarówno alifatycznych jak i aromatycznych. Węglan etylenu poprzez reakcję z metanolem jest surowcem w syntezie węglanu dimetylu, który z powodzeniem zastępuje fosgen w produkcji
10 poliwęglanu aromatycznego na skalę przemysłową. Obecnie produkcja aromatycznego poliwęglanu z CO₂ tą metodą dochodzi do 2 mln ton rocznie.

Węglan etylenu jest również używany jako plastifikator oraz prekursor w syntezie węglanu winylu, który stosowany jest w polimerach i syntezie organicznej.

Innym kierunkiem wykorzystania cyklicznych węglanów jest otrzymywanie
15 z nich oligowęglanodioli jako prekursorów segmentów giętkich poliuretanów.

Węglan etylenu (WE) jest związkiem organicznym, klasyfikowanym jako eter kwasu węglowego i glikolu etylenowego. W temperaturze pokojowej węglan etylenu jest przejrzystym krystalicznym ciałem stałym, praktycznie bezbarwnym i bez zapachu. Jest rozpuszczalny w wodzie i topi się w temperaturze 34-37°C dając bezbarwną
20 i bezwoną ciecz. Węglany etylenu i propylenu będąc związkami polarnymi posiadają bardzo wysoki molowy moment dipolowy ok. 4.9 D, z tego względu węglan etylenu znajduje zastosowanie jako składnik elektrolitu w bateriach litowo-jonowych

Cykliczne węglany alkilenów (węglan etylenu i propylenu) produkowane są na skalę przemysłową w reakcji odpowiednich oksiranów z dwutlenkiem węgla. Siłą
25 napędową reakcji, stosunkowo inertnego CO₂, jest duże naprężenie trójczołowego pierścienia oksiranu. Tworzenie się cyklicznego węglanu w reakcji oksiranu z dwutlenkiem węgla jest procesem egzotermicznym. Do reakcji addycji CO₂ do oksiranu niezbędny jest katalizator lub układ katalizatorów aktywujących zarówno CO₂, jak i oksiran. W przypadku oksiranów katalizatory ułatwiają otwarcie pierścienia.

30 W stanie techniki znane są różne katalizatory i układy katalizatorów ułatwiające reakcję sprzęgania dwutlenku węgla z oksiranami.

Kihara i współpracownicy (*J.Org.Chem.* vol.58. nr 23, **1993**, s. 6198-6202) ujawnili sposób syntezy węglanu z CO₂ i eteru 2,3-epoksypropyleno-fenyłowego w rozpuszczalniku, N-metylopirolidonie, wobec halogenków sodu. Reakcję prowadzono
35 pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 100°C przez 4 godz. Stosując jako katalizator dodatek 5% molowych jodku sodu uzyskano węglan z wydajnością 81%.

Kim i współpracownicy (*Journal of Catalysis*, 232, **2005**, s.80-84) ujawniają sposób sprzęgania CO₂ i tlenku etylenu wobec układu katalitycznego składającego się z halogenków cynku i trójfenylofosfiny. Reakcję prowadzono przez 1 godz. w temperaturze 100°C, przy ciśnieniu 34 barów. Najbardziej efektywny okazał się układ składający się z bromkiem cynku i trójfenylofosfiny (PPh₃). Wobec tego katalizatora uzyskano produkt, węglan etylenu, z wydajnością 78%. Podobny układ katalityczny do syntezy węglanu etylenu ujawniono w patencie RU2415837. Produkt otrzymano z wydajnością ok. 98%, ale twórcy nie podają czasu reakcji.

Natomiast Huang i współpracownicy (*J.Org.Chem.* vol.68, no.17, **2003**, s.6705-6709) ujawnili sposób syntezy węglanów w reakcji CO₂ i tlenku propylenu wobec trójskładnikowego układu katalitycznego, składającego się z halogenków sodu, trójfenylofosfiny oraz fenolu. Reakcję sprzęgania prowadzono przez 4 godz. w temperaturze 120°C, pod ciśnieniem 40bar. Najefektywniejszy okazał się układ katalityczny NaJ/PPh₃/fenol, w obecności którego uzyskano produkt z 96% wydajnością.

Niedoskonałością przedstawionych powyżej rozwiązań jest niska wydajność produktu sprzęgania CO₂ i oksiranu w przypadku katalizatorów NaJ lub układu ZnBr₂/PPh₃, wynosząca około 80%. Natomiast w przypadku trójskładnikowego układu katalitycznego NaJ/PPh₃/fenol mankamentem jest niska jakość produktu zanieczyszczonego fenolem, który współdestyluje z usuwanym z mieszaniny reakcyjnej produktem. Oszacowana na podstawie widma ¹H NMR zawartość fenolu w produkcie wynosi ok. 1-2% (Fig.1).

Istnieje istotna przestrzeń i potencjał do poszukiwania bardziej efektywnych i wygodnych katalizatorów syntezy cyklicznych węglanów, które znajdą zastosowanie w wielkotonażowej produkcji węglanów.

Ograniczenia i niedogodności jakie wykazują znane ze stanu techniki procesy syntezy cyklicznych węglanów rozwiązuje niniejszy wynalazek.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania cyklicznych węglanów z dwutlenku węgla i oksiranów wobec trójskładnikowego układu katalitycznego zawierającego jodek sodu, trójfenylofosfinę oraz rezolową żywicę fenolowo-formaldehydową.

Rezolowa żywica fenolowo-formaldehydowa stanowi heterogeniczny składnik układu katalitycznego, który z racji swych właściwości nie współdestyluje w warunkach izolacji produktu przez destylację próżniową. Z tych powodów wyizolowane z mieszaniny reakcyjnej węglany nie są zanieczyszczone fenolem.

Sposobem, według wynalazku, reakcję korzystnie prowadzi się w warunkach, w których procentowy udział molowy składników układu katalitycznego w stosunku do oksiranu, to jest jodku sodu, trifenlofosfiny oraz rezolowej żywicy fenolowo-formaldehydowej wynosi odpowiednio 0,4 : 0,2 : 0,4.

- 5 Ten korzystny stosunek molowy składników układu katalitycznego jest od 2,5 do 5 razy niższy niż stosunek molowy układu znanego ze stanu techniki, a jednocześnie gwarantuje uzyskanie wydajności cyklicznego węglanu na poziomie 98% w odniesie do użytego w procesie oksiranu. Ponadto niski udział molowy jodku sodu i trójfenylofosfiny pozwala na rozpuszczenie tych składników układu katalitycznego w mieszaninie reakcyjnej i
10 zapewnia ich działanie jako katalizatorów homogenicznych.

Innym korzystnym wariantem realizacji wynalazku jest sposób prowadzenia reakcji w rozpuszczalniku organicznym, korzystnie w otrzymywanym w reakcji cyklicznym węglanie.

- Stosowanie jako rozpuszczalnika cyklicznego węglanu, powstającego w procesie
15 sprzęgania oksiranu oraz CO₂, eliminuje możliwość zanieczyszczenia produktu innym składnikiem. Ponadto węglany cykliczne, jako silne rozpuszczalniki polarne, gwarantują skuteczne rozpuszczenie składników jonowych układu katalitycznego i mieszaniny reakcyjnej np. NaJ. Poprawia to efektywność katalizatora i przejawia się w wyższej konwersji substratów (powyżej 98%) oraz krótszym czasie reakcji (2 godz.).

- 20 Sposobem, według wynalazku, reakcję prowadzi się w podwyższonej temperaturze i przy podwyższonym ciśnieniu. Temperatura reakcji waha się w granicach 100-150 °C, korzystnie reakcję prowadzi się w 120°C. Również podwyższone ciśnienie korzystnie wpływa na konwersję substratów z uwagi na fakt, iż jeden z nich, dwutlenek węgla, w normalnych warunkach temperatury i ciśnienia jest gazem. Proces należy prowadzić przy
25 ciśnieniu nie przekraczającym 50bar, korzystnie 40bar, przy czym jest to ciśnienie początkowe.

W miarę postępu reakcji i konsumpcji CO₂ ciśnienie spada, nawet poniżej 10bar.

- W jednym ze sposobów realizacji wynalazku produkt, cykliczny węglan, izoluje się z mieszaniny reakcyjnej na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Korzystnie
30 część nieoddestylowanego cyklicznego węglanu pozostawia się w naczyniu reakcyjnym i stanowi środowisko do kolejnej reakcji, wraz z rozpuszczonym w nim jodkiem sodu i trójfenylofosfiną oraz zawieszoną w nim rezolową żywicą fenolowo-formaldehydową.

Sposobem według wynalazku przeprowadza się sprzęganie dwutlenku węgla oraz tlenu etylenu w wyniku czego otrzymuje się węglan etylenu.

35

Korzystnymi aspektami wynalazku jest możliwość uzyskania produktu, cyklicznego węglanu, pozbawionego zanieczyszczeń fenolem, wysoka wydajność sprzęgania

substratów tj. CO₂ i tlenku oksiranu przy niższym stosunku molowym składników układu katalitycznego oraz dwukrotnie krótszy czas reakcji w porównaniu do procesu znanego ze stanu techniki. Ponadto rezolową żywica fenolowo-formaldehydowa pozwala na wygodniejsze operowanie tym składnikiem układu katalitycznego w procesie np.

5 oddzielenie go od mieszaniny poreakcyjnej, a w dalszej konsekwencji prowadzenie procesu w sposób ciągły.

Na figurach rysunku przedstawiono widmo ¹H NMR węglanu etylenu otrzymanego z wykorzystaniem układu katalitycznego: NaJ/PPh₃/fenol znanego ze stanu techniki (Fig. 1.)

10 oraz widmo ¹H NMR węglanu etylenu otrzymanego sposobem według wynalazku (Fig. 2.).

Metody analityczne

1. Sposób oznaczania aktywnych grup hydroksylowych w rezolowej żywicy fenolowo-

15 formaldehydowej

Żywice fenolowe analizowano oznaczając grupy hydroksylowe wg normy PN-EN ISO 2554:2001, wg której wykorzystuje się zjawisko w którym grupy hydroksylowe w żywicy ulegają acetylowaniu bezwodnikiem kwasu octowego w środowisku roztworu octanu etylu i w obecności kwasu tolueno-4-sulfonowego jako katalizatora. Metodyka polega na

20 hydrolizowaniu nadmiaru bezwodnika octowego pod wpływem mieszaniny pirydyna/woda, powstały kwas octowy miareczkuje się metanolem roztworem wodorotlenku potasu. Podczas miareczkowania wolne grupy kwasowe i wolne grupy bezwodnika, znajdujące się w żywicy, są także zobojętniane wodorotlenkiem potasu. Liczbę hydroksylową oblicza się ostatecznie z uwzględnieniem całkowitej liczby kwasowej oznaczonej niezależnie,

25 zgodnie z normą ISO 2114. Wolne fenole oznaczono metodą jodometryczną wg normy PN-EN ISO 119:2003, zgodnie z którą ekstrahuje się wolne fenole gorącą wodą ze sproszkowanej próbki analitycznej. Joduje się wyciąg wodny roztworem jodu w obecności tetraboranu sodu. Zakwasza się, a następnie natychmiastowo miareczkuje nadmiar jodu mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu, w obecności roztworu skrobi jako wskaźnika.

30 Oblicza się wynik przy założeniu reakcji sześciu atomów jodu z każdą cząsteczką fenolu.

2. Widma H NMR wykonano na aparacie Spektrometr Varian Mercury VX (4000 MHz)

3. Sposób oznaczania/obliczania zawartości fenolu w mieszaninie poreakcyjnej

35 (produkcje.)

Zawartość fenolu oznaczono na podstawie widma protonowego ^1H NMR jako stosunek powierzchni sygnałów protonów aromatycznych fenolu do protonów alifatycznych cyklicznego węglanu.

5 Przykłady

Przykład odniesienia 1 - wg procedury opisanej w *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 6705-6709 (Huang *at el.*).

Do stalowego reaktora ciśnieniowego o poj. 100 ml (firmy Parr) zadozowano tlenek etylenu (2,0g, 45mmola), jodek sodu (135 mg, 0,9mmola), trifenylofosfinę (235mg, 0,9mmola) oraz fenol (84mg, 0,9mmola). Następnie pod ciśnieniem wprowadzono do reaktora dwutlenek węgla (9,7g, 220mmola) i przy ciśnieniu 40 bar w temperaturze 120°C przez 4 h prowadzono reakcję sprzęgania dwutlenku węgla i tlenku etylenu. Po zakończeniu reakcji mieszanina reakcyjna miała pomarańczowe zabarwienie i intensywny nieprzyjemny zapach. Produkt oddestylowano uzyskując 3,8g (wyd. 95%) węglanu etylenu.

Przykład odniesienia 2 – skład jakościowy układu katalitycznego wg procedury opisanej w *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 6705-6709 (Huang *at el.*), skład ilościowy wg wynalazku.

Do stalowego reaktora ciśnieniowego o poj. 100 ml (firmy Parr) zadozowano węglanu etylenu (2,5g, 28mmola), tlenek etylenu (4,7g, 107mmola), jodek sodu (63mg, 0,42mmola), trifenylofosfinę (48mg, 0,18mmola) oraz fenol (37mg, 0,39mmola). Następnie pod ciśnieniem wprowadzono do reaktora dwutlenek węgla (5,2g, 118mmola) i przy ciśnieniu 35 bar w temperaturze 120°C przez 3h prowadzono reakcję sprzęgania dwutlenku węgla i tlenku etylenu. Po zakończeniu reakcji mieszanina reakcyjna była żółta i miała intensywny nieprzyjemny zapach. Produkt oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 11,0g (wyd. 90%) węglan etylenu. Widmo ^1H NMR otrzymanego węglanu etylenu zamieszczono na rysunku Fig.1. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3); δ (ppm) = 7,22 (m, 2H, C), 6,91 (dd, 1H, D), 6,85 (m, 2H, B), 5,25 (s, 1H, A), 4,50 (s, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$)

Przykład realizacji wynalazku

Do stalowego reaktora ciśnieniowego o poj. 100 ml (firmy Parr) zadozowano węglanu etylenu (2,5g, 28mmola), tlenek etylenu (4,7g, 107mmola), jodek sodu (63mg, 0,42mmola), trifenylofosfinę (48mg, 0,18mmola) oraz rezolową żywicę fenolowo-formaldehydową (48mg, 0,39mmola w przeliczeniu na wolne grupy OH). Następnie pod ciśnieniem wprowadzono do reaktora dwutlenek węgla

- (5,2g, 118mmola) i przy ciśnieniu 42bar i w temperaturze 120 °C przez 2 h prowadzono reakcję sprzęgania dwutlenku węgla i tlenku etylenu. Po zakończeniu reakcji mieszanina reakcyjna była bezbarwna. Produkt oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem uzyskując 11,7g (wyd. 98%) węglan etylenu. Otrzymano bezbarwne kryształy pozbawione
- 5 fazy ciekłej, których widmo ^1H NMR przedstawiono na rysunku Fig.2.
- ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3); δ (ppm) = 4,50 (s, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$).

Ewa Boczek
Ewa Boczek
Rzecznik patentowy