



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101990900128677
Data Deposito	29/06/1990
Data Pubblicazione	29/12/1991

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	C		

Titolo

PROCEDIMENTO E CATALIZZATORE PER LA PREPARAZIONE DI CARBONATI ORGANICI
--

29 GIU. 1990
ENICHEM SYNTHESIS S.p.A. - PALERMO *em*

* * *

20803A/90

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un procedimento catalitico per la preparazione di carbonati organici.

I carbonati organici sono intermedi utili nel settore chimico, e tra questi il dimetil carbonato trova ampio impiego nella sintesi di altri carbonati, sia alchilici che arilici (utilizzati quali plastificanti, lubrificanti sintetici, monomeri per vetri organici, ecc.), nelle reazioni di metilazione e di carbonilazione (per la preparazione di uretani, isocianati, policarbonati, ecc.), quale additivo per carburanti e quale solvente organico.

La via classica di preparazione dei carbonati alchilici consiste nella reazione di un alcool con fosgene, come ad esempio riportato in Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3a ed., N.4, pag. 758. Tale procedimento presenta numerosi problemi tecnici, nonchè problemi relativi alla sicurezza derivanti dall'impiego del fosgene.

Allo scopo di superare questi inconvenienti sono stati proposti metodi di sintesi alternativi, come ad esempio la carbonilazione ossidativa del metanolo in presenza di catalizzatori al palladio (U.S. 4.361.519;

DE 3.212.535 e 3.212.535; e GB 2.148.881).

Gli svantaggi di un tale procedimento consistono essenzialmente nell'elevato costo del catalizzatore, nella co-produzione di esteri dell'acido ossalico [cfr. Fenton, J. Org. Chem., 39, 701 (1974)] e nell'effetto negativo dell'acqua co-prodotta che, anche a basse concentrazioni, rende inefficace il catalizzatore.

Sono stati proposti anche catalizzatori di carbonilazione a base di rame (U.S. 3.846.468, 3.952.045, 4.218.391, 4.318.862, 4.360.477, 4.604.242, e 4.785.130), che tuttavia presentano problemi derivanti dall'eterogeneità del sistema di reazione e da una certa sensibilità all'acqua, ciò che diminuisce la selettività dell'ossido di carbonio verso la formazione del dimetil carbonato, e la velocità della reazione.

Altri procedimenti proposti nella tecnica, che tuttavia presentano scarso significato pratico, consistono nella carbonilazione di alcoli in presenza di composti del selenio o del mercurio, nella reazione di transesterificazione di altri carbonati, nella reazione di uree o uretani con alcoli in presenza di catalizzatori, nella reazione di alogenuri o solfati alchilici con carbonati alcalini, nella reazione di alcoli con anidride carbonica e nella sintesi elettrochimica.

E' stato ora trovato che il dimetil carbonato ed

altri carbonati organici, anche ciclici, possono essere preparati in modo semplice e conveniente a partire da un alcool alifatico o cicloalifatico, oppure da un diolo alifatico e da ossido di carbonio e ossigeno, operando in presenza di particolari composti di cobalto quali catalizzatori.

In particolare si è trovato che tali catalizzatori consentono generalmente di operare in ambiente omogeneo, non sono corrosivi in quanto normalmente privi di alogeni, sono poco sensibili all'acqua e manifestano caratteristiche di alta attività e selettività nelle condizioni proprie della carbonilazione ossidativa.

In accordo con ciò la presente invenzione riguarda un procedimento per preparare un carbonato organico:



dove: R è un radicale alchile, lineare o ramificato, con da 1 a 10 atomi di carbonio; o un radicale cicloalchile con da 5 a 8 atomi di carbonio;
o di un carbonato organico ciclico:

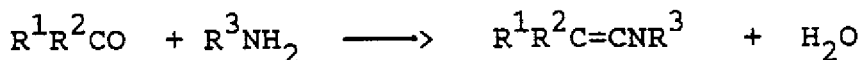


dove: R' è un radicale alchilenico, lineare o

ramificato, con da 2 a 5 atomi di carbonio;
mediante reazione di un alcool alifatico o cicloalifatico R-OH, o rispettivamente di un diolo alifatico HO-R'-OH, con ossido di carbonio ed ossigeno;

il procedimento essendo caratterizzato dal fatto che si opera in presenza di un catalizzatore sale o complesso di cobalto con leganti o anioni monodentati o polidentati, portanti uno o più gruppi funzionali dell'ossigeno quali donatori di elettroni.

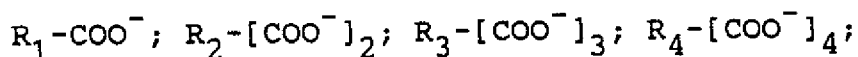
Nel catalizzatore secondo la presente invenzione, il cobalto è preferibilmente uno ione di cobalto bivalente o trivalente ed il legante è preferibilmente un legante organico carbossilato, beta-dichetonato o una base di Schiff contenente un gruppo funzionale dello ossigeno quale donatore. Con base di Schiff si intende il prodotto della condensazione di un'ammina primaria con un composto carbonilico, come riportato ad esempio da S. Dayagi e Y. Degani in "Methods of Formation of the Carbon-Nitrogen Double Bond", pagg. 61-130, in "The Chemistry of Functional Groups", Ed. S. Patai, Wiley-Interscience. Una tale reazione è tipicamente rappresentabile come segue:



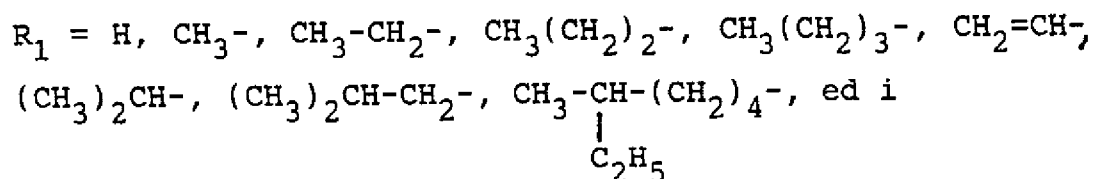
dove R^1 , R^2 e R^3 rappresentano radicali organici.

Esempi di leganti carbossilato adatti allo scopo

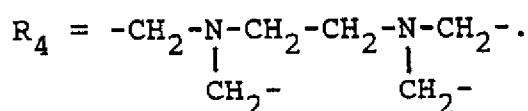
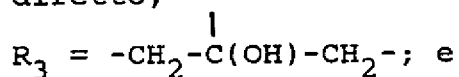
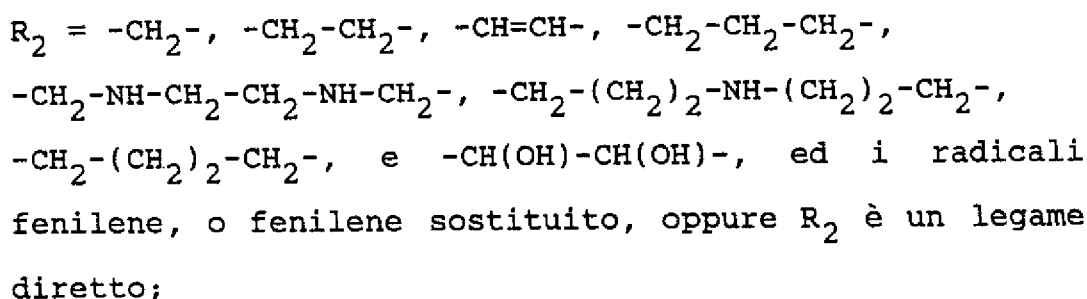
sono rappresentabili con le seguenti formule:



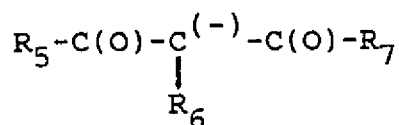
dove R_1 , R_2 , R_3 e R_4 sono radicali organici monovalenti, bivalenti, trivalenti e tetravalenti, rispettivamente, contenenti fino a 20 atomi di carbonio e che possono contenere addizionalmente uno o più atomi di ossigeno non carbossilici, atomi di azoto, atomi di zolfo ed alogeni. Esempi non limitativi sono:



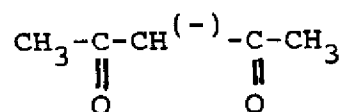
radicali cicloesile, fenile e fenile sostituito con alchile, arile, alogeno, alcossi, nitro o ciano;



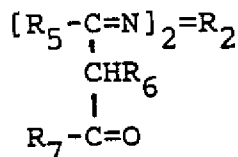
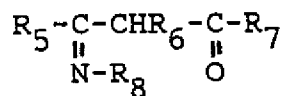
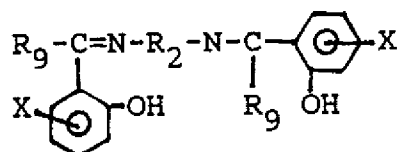
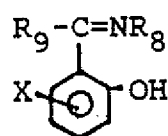
Esempi di leganti beta-dichetonato adatti allo scopo sono rappresentabili con la formula:



dove R_5 , R_6 e R_7 rappresentano ciascuno indipendente-
mente un atomo di idrogeno o un radicale alifatico,
cicloalifatico o aromatico contenente fino a 10 atomi
di carbonio, e possono addizionalmente contenere uno o
più atomi di ossigeno non carbonilico, atomi di azoto,
atomi di zolfo ed alogeni. Tra i beta-dichetonati è
particolarmente preferito acetilacetionato:



Esempi di leganti basi di Schiff adatte allo scopo
sono quelle rappresentate dalle seguenti formule:



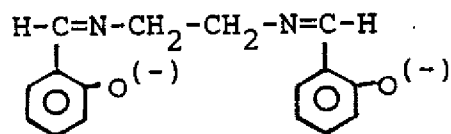
dove R_2 , R_5 , R_6 , R_7 sono come sopra definiti, R_8 rap-
presenta un radicale alifatico, cicloalifatico o aroma-
tico contenente fino a 10 atomi di carbonio, R_9 rappre-
senta l'atomo di idrogeno oppure ha lo stesso signifi-
cato di R_8 e X rappresenta un radicale alchile, arile,
alcossi, nitro, ciano, ammino o un atomo di alogeno.

In aggiunta al legante carbossilato, beta-diche-
tonato o base di Schiff ed al cobalto, il catalizzatore

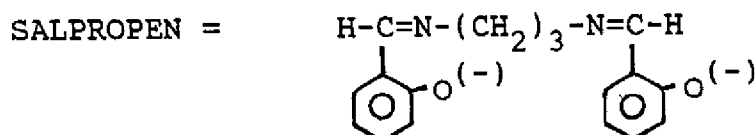
della presente invenzione può contenere addizionalmente un legante azotato, sia monodentato che polidentato, come ad esempio piridina, dipiridile, fenatrolina, tetrametiletilendiammina ed etilendiammina, e/o un catione di metallo alcalino o alcalino terroso, come ad esempio sodio e bario. Inoltre il catalizzatore può essere legato ad una resina funzionalizzata ad esempio tramite uno dei leganti della sfera di coordinazione.

Esempi specifici di catalizzatori utili per gli scopi della presente invenzione sono i seguenti: acetato di cobalto (II) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; acetato di cobalto (III) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_3$; acetilacetato di cobalto (II) $\text{Co}(\text{acetilacetato})_2$; acetilacetato di cobalto (III) $\text{Co}(\text{acetilacetato})_3$; acetilacetato di sodio e cobalto (II) $\text{Na}[\text{Co}(\text{acetilacetato})_3]$; acetilacetato di cobalto (II) bipiridile $\text{Co}(\text{acetilacetato})_2$ (bipiridile); acetilacetato di cobalto (II) fenantrolina $\text{Co}(\text{acetilacetato})_2$ (fenantrolina); etilen diammino tetraacetato di sodio e cobalto (III) $\text{Na}[\text{Co}(\text{EDTA})]$; etilendiamminotetraacetato di bario e cobalto (III) $\text{Ba}[\text{Co}(\text{EDTA})]_2$; citrato di cobalto (II) $\text{Co}_3(\text{citrato})_2$, $[\text{Co}(\text{SALEN})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

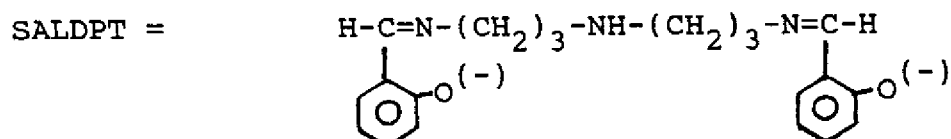
SALEN =



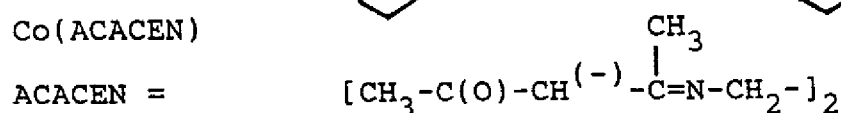
Co(SALPROPEN)



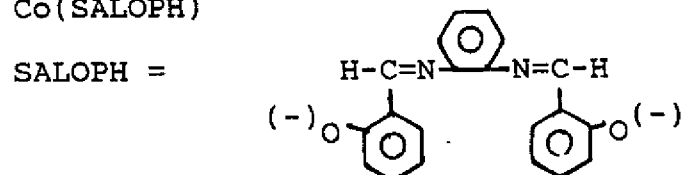
Co(SALDPT)



Co(ACACEN)

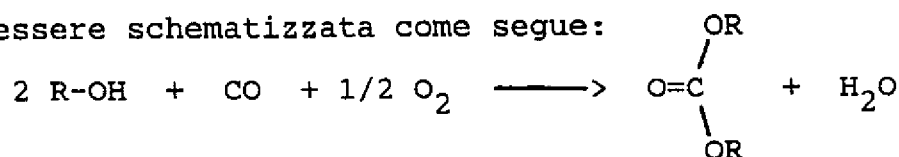


Co(SALOPH)



Il catalizzatore può essere formato fuori dallo ambiente di reazione oppure può essere formato in situ a partire da un sale di cobalto e dal legante prescelto. Quest'ultimo può inoltre essere impiegato in quantità stechiometrica per formare il complesso di cobalto, oppure in quantità superiore a quella stechiometrica, ad esempio in eccesso fino a tre volte lo stechiometrico.

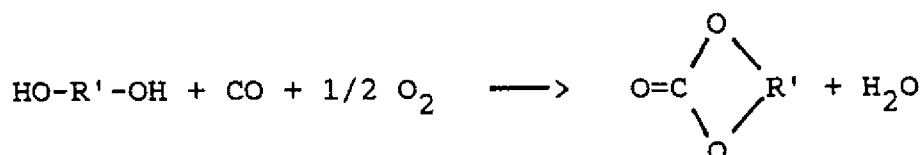
Quando nella reazione di carbonilazione si impiega un alcool alifatico o cicloalifatico R-OH, la reazione può essere schematizzata come segue:



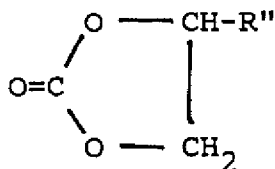
Nella forma preferita di attuazione R-OH viene

scelto tra metanolo, etanolo, n-propanolo, iso-propanolo, n-butanolo, iso-butanolo, 2-etilesanolo e cicloesanololo, per cui R nella formula (I) rappresenta rispettivamente il radicale metile, etile, n-propile, iso-propile, n-butile, iso-butile, 2-etilesile e cicloesile. In accordo con ciò i carbonati organici (I) che vengono preferibilmente preparati con il procedimento della presente invenzione sono dimetil carbonato, dietil carbonato, di-n-propil carbonato, di-iso-propil carbonato, di-n-butil carbonato, di-iso-butil carbonato, di-2-etilesil carbonato e diciticloesil carbonato.

Quando si impiega un diolo alifatico HO-R'-OH, la reazione può essere schematizzata come segue:



Nella forma preferita di attuazione il diolo HO-R'-OH è il glicole etilenico o il glicole propilenico ed il carbonato ciclico (II) presenta la formula:



dove R'' è rispettivamente idrogeno o metile.

Nella forma di attuazione più preferita, il

procedimento della presente invenzione viene utilizzato nella preparazione di dimetilcarbonato, dietilcarbonato e etilencarbonato.

Nella realizzazione pratica del procedimento della presente invenzione viene preparata una miscela tra l'alcool o il diolo prescelti con il catalizzatore di cobalto preformato, oppure con i precursori del catalizzatore, ed una tale miscela viene portata a contatto con ossido di carbonio ed ossigeno operando a temperature e pressioni pari o superiori ai valori ambientali.

Più in particolare si opera in fase liquida, ad una temperatura da 25 a 200°C, sotto una pressione totale di ossido di carbonio ed ossigeno dalla pressione atmosferica a 100 Kg/cm², con un rapporto tra la pressione parziale dell'ossigeno e dell'ossido di carbonio generalmente variabile da 0,005/1 a 50/1. In queste condizioni il tempo di reazione varia da circa 1 minuto a circa 360 minuti. Nella forma preferita di attuazione la temperatura varierà da 50 a 150°C, la pressione totale dell'ossigeno e dell'ossido di carbonio varierà da 2 a 100 Kg/cm² ed il rapporto tra la pressione parziale dell'ossigeno e la pressione parziale dell'ossido di carbonio varierà da 0,01/1 a 0,5/1.

Si può impiegare ossido di carbonio puro, o miscele gassose che contengono ossido di carbonio ed uno o

più gas inerti. Similmente si può impiegare ossigeno puro, oppure diluito con un gas inerte, come azoto, ad esempio aria o aria arricchita in ossigeno.

Si può operare in un solvente organico inerte, tuttavia nella forma preferita di attuazione si opera con l'alcool o diolo in eccesso sullo stechiometrico, detta quantità in eccesso avendo la funzione di solvente di reazione, con concentrazione del catalizzatore nel mezzo liquido di reazione da 1.10^{-3} a 2 moli/litro.

Operando nelle condizioni sopra indicate, si ottiene il carbonato organico con resa e selettività elevate e con buoni valori della produttività. Il carbonato organico così prodotto può essere separato dalla miscela di reazione (previo allontanamento dell'ossido di carbonio e dell'ossigeno inalterati) con le normali tecniche quali la distillazione ed il frazionamento.

Il procedimento secondo la presente invenzione può essere condotto sia in discontinuo (a cariche), che in continuo.

Gli esempi sperimentali che seguono vengono riportati a maggior illustrazione dell'invenzione.

Esempio 1.

In un'autoclave da 250 ml, rivestita internamente di Teflon^(R) e dotata di agitatore meccanico e di mezzi

per lo scambio di calore, vengono introdotti 50 g di metanolo e 2,48 g (10 mmoli) di cobalto acetato tetraidrato $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Nell'autoclave vengono introdotti ossido di carbonio e ossigeno con pressioni parziali rispettivamente di 20 e 10 kg/cm^2 . Si riscalda a 100°C sotto agitazione per 2,5 ore. Quindi si raffredda alla temperatura ambiente, si sfiata il gas e si sottopone il liquido ad analisi gascromatografica.

Si determina una resa in dimetil carbonato di 2,16 g (24 mmoli).

Esempio 2.

In un'autoclave da 250 ml, rivestita internamente di Teflon^(R) e dotata di agitatore meccanico e di mezzi per lo scambio di calore, vengono introdotti 50 g di metanolo e 2,57 g (10 mmoli) di $\text{Co}(\text{acetilacetato})_2$. Nell'autoclave vengono introdotti ossido di carbonio e ossigeno con pressioni parziali rispettivamente di 20 e 10 kg/cm^2 . Si riscalda a 100°C sotto agitazione per 3 ore e 15 minuti. Quindi si raffredda alla temperatura ambiente, si sfiata il gas e si sottopone il liquido ad analisi gascromatografica.

Si determina una resa in dimetil carbonato di 2,61 g (29 mmoli).

Esempio 3.

In un'autoclave da 250 ml, rivestita internamente

di Teflon^(R) e dotata di agitatore meccanico e di mezzi per lo scambio di calore, vengono introdotti 50 g di metanolo, 2,48 g (10 mmoli) di cobalto acetato tetraidrato $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 1,64 g (20 mmoli) di acetato di sodio CH_3COONa . Nell'autoclave vengono introdotti ossido di carbonio e ossigeno con pressioni parziali rispettivamente di 20 e 10 kg/cm^2 . Si riscalda a 100°C sotto agitazione per 5 ore. Quindi si raffredda alla temperatura ambiente, si sfiata il gas e si sottopone il liquido ad analisi gascromatografica.

Si determina una resa in dimetil carbonato di 2,97 g (33 mmoli).

Esempio 4.

In un'autoclave da 250 ml, rivestita internamente di Teflon^(R) e dotata di agitatore meccanico e di mezzi per lo scambio di calore, vengono introdotti 50 g di metanolo, 3,27 g (10 mmoli) di cobalto bromuro esaidratato $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1,64 g (20 mmoli) di acetato di sodio CH_3COONa . Nell'autoclave vengono introdotti ossido di carbonio e ossigeno con pressioni parziali rispettivamente di 20 e 10 kg/cm^2 . Si riscalda a 100°C sotto agitazione per 4,5 ore. Quindi si raffredda alla temperatura ambiente, si sfiata il gas e si sottopone il liquido ad analisi gascromatografica.

Si determina una resa in dimetil carbonato di 1,17

g (13 mmoli).

Esempio 5.

In un'autoclave da 250 ml, rivestita internamente di Teflon^(R) e dotata di agitatore meccanico e di mezzi per lo scambio di calore, vengono introdotti 50 g di metanolo, 2,38 g (10 mmoli) di cobalto cloruro esaidrato $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1,64 g (20 mmoli) di acetato di sodio CH_3COONa . Nell'autoclave vengono introdotti ossido di carbonio e ossigeno con pressioni parziali rispettivamente di 20 e 10 kg/cm^2 . Si riscalda a 107°C sotto agitazione per 4 ore. Quindi si raffredda alla temperatura ambiente, si sfiata il gas e si sottopone il liquido ad analisi gascromatografica.

Si determina una resa in dimetil carbonato di 0,828 g (9,2 mmoli).

Esempio 6.

In un'autoclave da 250 ml, rivestita internamente di Teflon^(R) e dotata di agitatore meccanico e di mezzi per lo scambio di calore, vengono introdotti 50 g di metanolo e 1,77 g (10 mmoli) di cobalto acetato anidro $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Nell'autoclave vengono introdotti ossido di carbonio e ossigeno con pressioni parziali rispettivamente di 20 e 10 kg/cm^2 . Si riscalda a 130°C sotto agitazione per 2 ore e 50 minuti. Quindi si raffredda alla temperatura ambiente, si sfiata il gas e si

sottopone il liquido ad analisi gascromatografica.

Si determina una resa in dimetil carbonato di 4,05 g (45 mmoli).

Esempio 7.

In un'autoclave da 250 ml, rivestita di Teflon^(R) e dotata di agitatore meccanico e di mezzi per lo scambio di calore, vengono introdotti 50 g di metanolo e 3,79 g (10 mmoli) di $\text{Na}[\text{Co}(\text{acetilacetato})_3]$. Nell'autoclave vengono introdotti ossido di carbonio e ossigeno con pressioni parziali rispettivamente di 20 e 10 kg/cm^2 . Si riscalda a 130°C sotto agitazione per 90 minuti. Quindi si raffredda alla temperatura ambiente, si sfiata il gas e si sottopone il liquido ad analisi gascromatografica.

Si determina una resa in dimetil carbonato di 2,34 g (26 mmoli).

Esempio 8.

In un'autoclave da 250 ml, rivestita internamente di Teflon^(R) e dotata di agitatore meccanico e di mezzi per lo scambio di calore, vengono introdotti 50 g di metanolo e 2,06 g (5 mmoli) di $\text{Co}(\text{acetilacetato})_2$ (bipiridile). Nell'autoclave vengono introdotti ossido di carbonio e ossigeno con pressioni parziali rispettivamente di 20 e 10 kg/cm^2 . Si riscalda a 100°C sotto agitazione per 180 minuti. Quindi si raffredda alla

temperatura ambiente, si sfiata il gas e si sottopone il liquido ad analisi gascromatografica.

Si determina una resa in dimetil carbonato di 4,50 g (50 mmoli).

Esempio 9.

In un'autoclave da 250 ml, rivestita internamente di Teflon^(R) e dotata di agitatore meccanico e di mezzi per lo scambio di calore, vengono introdotti 50 g di metanolo e 3,55 g (10 mmoli) di Co(acetilacetato)₃. Nell'autoclave vengono introdotti ossido di carbonio e ossigeno con pressioni parziali rispettivamente di 20 e 10 kg/cm². Si riscalda a 100°C sotto agitazione per 120 minuti. Quindi si raffredda alla temperatura ambiente, si sfiata il gas e si sottopone il liquido ad analisi gascromatografica.

Si determina una resa in dimetil carbonato di 1,485 g (16,5 mmoli).

Esempio 10.

In un'autoclave da 250 ml, rivestita internamente di Teflon^(R) e dotata di agitatore meccanico e di mezzi per lo scambio di calore, vengono introdotti 50 g di glicole etilenico e 1,77 g (10 mmoli) di cobalto acetato anidro Co(CH₃COO)₂. Nell'autoclave vengono introdotti ossido di carbonio e ossigeno con pressioni parziali rispettivamente di 20 e 10 kg/cm². Si riscalda

a 100°C sotto agitazione per 120 minuti. Quindi si raffredda alla temperatura ambiente, si sfiata il gas e si sottopone il liquido ad analisi gascromatografica.

Si determina una resa in etilen carbonato di 1,50 g (17 mmoli).

Esempio 11.

In un'autoclave da 250 ml, rivestita di Teflon^(R) e dotata di agitatore meccanico e di mezzi per lo scambio di calore, vengono introdotti 50 g di etanolo anidro e 2,06 g (5 mmoli) di Co(acetilacetionato)₂ (bipiridile). Nell'autoclave vengono introdotti ossido di carbonio e ossigeno con pressioni parziali rispettivamente di 20 e 10 kg/cm². Si riscalda a 100°C sotto agitazione per 4 ore. Quindi si raffredda alla temperatura ambiente, si sfiata il gas e si sottopone il liquido ad analisi gascromatografica.

Si determina una resa in dietil carbonato di 4,37 g (37 mmoli).

Esempio 12.

In un'autoclave da 500 ml, rivestita internamente di Teflon^(R) e dotata di agitatore meccanico e di mezzi per lo scambio di calore, vengono introdotti 100 g di metanolo e 3,33 g (5 mmoli) di [Co(SALEN)]₂.H₂O. Nell'autoclave vengono introdotti ossido di carbonio e ossigeno con pressioni parziali rispettivamente di 20 e

10 kg/cm². Si riscalda a 120°C sotto agitazione per 90 minuti. Quindi si raffredda alla temperatura ambiente, si sfiata il gas e si sottopone il liquido ad analisi gascromatografica.

Si determina una resa in dimetil carbonato di 28,8 g (320 mmoli).

Esempio 13.

In un'autoclave da 500 ml, rivestita internamente di Teflon^(R) e dotata di agitatore meccanico e di mezzi per lo scambio di calore, vengono introdotti 100 g di metanolo, 2,06 g (5 mmoli) di Co(acetilacetionato)₂ (bipiridile) e 15 g di trimetil ortoformiato. Nell'autoclave vengono introdotti ossido di carbonio e ossigeno con pressioni parziali rispettivamente di 20 e 10 kg/cm². Si riscalda a 100°C sotto agitazione per 240 minuti. Quindi si raffredda alla temperatura ambiente, si sfiata il gas e si sottopone il liquido ad analisi gascromatografica.

Si determina una resa in dimetil carbonato di 7,2 g (80 mmoli).

Esempio 14.

In un'autoclave da 250 ml, rivestita di Teflon^(R) e dotata di agitatore meccanico e di mezzi per lo scambio di calore, vengono introdotti 50 g di metanolo anidro e 3,1 g (10 mmoli) di Co(SALPROPEN).

Nell'autoclave vengono introdotti ossido di carbonio e ossigeno con pressioni parziali rispettivamente di 20 e 10 kg/cm². Si riscalda a 110°C sotto agitazione per 4 ore. Quindi si raffredda alla temperatura ambiente, si sfiata il gas e si sottopone il liquido ad analisi gascromatografica.

Si determina una resa in dimetil carbonato di 9,0 g (100 mmoli).

Esempio 15.

In un'autoclave da 250 ml, rivestita di Teflon^(R) e dotata di agitatore meccanico e di mezzi per lo scambio di calore, vengono introdotti 50 g di metanolo anidro e 0,65 g (2,3 mmoli) di Co(ACACEN). Nell'autoclave vengono introdotti ossido di carbonio e ossigeno con pressioni parziali rispettivamente di 20 e 10 kg/cm². Si riscalda a 110°C sotto agitazione per 4 ore. Quindi si raffredda alla temperatura ambiente, si sfiata il gas e si sottopone il liquido ad analisi gascromatografica.

Si determina una resa in dimetil carbonato di 1,08 g (12 mmoli).

Esempio 16.

In un'autoclave da 250 ml, rivestita di Teflon^(R) e dotata di agitatore meccanico e di mezzi per lo scambio di calore, vengono introdotti 50 g di metanolo

anidro e 2,33 g (10 mmoli) di $\text{Co}(\text{i-butirrato})_2$. Nell'autoclave vengono introdotti ossido di carbonio e ossigeno con pressioni parziali rispettivamente di 20 e 10 kg/cm^2 . Si riscalda a 120°C sotto agitazione per 4 ore. Quindi si raffredda alla temperatura ambiente, si sfiata il gas e si sottopone il liquido ad analisi gascromatografica.

Si determina una resa in dimetil carbonato di 1,8 g (20 mmoli).

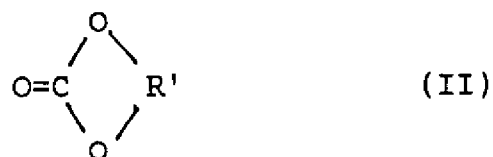
* * *

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di un carbonato organico:



dove: R è un radicale alchile, lineare o ramificato, con da 1 a 10 atomi di carbonio; o un radicale cicloalchile con da 5 a 8 atomi di carbonio;
o di un carbonato organico ciclico:



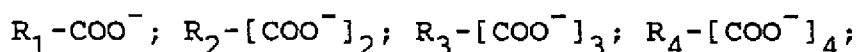
dove: R' è un radicale alchilenico, lineare o ramificato, con da 2 a 5 atomi di carbonio;
mediante reazione di un alcool alifatico o cicloalifatico R-OH, o rispettivamente di un diolo alifatico HO-R'-OH, con ossido di carbonio ed ossigeno;

il procedimento essendo caratterizzato dal fatto che si opera in presenza di un catalizzatore sale o complesso di cobalto con leganti o anioni monodentati o polidentati, portanti uno o più gruppi funzionali dell'ossigeno quali donatori di elettroni.

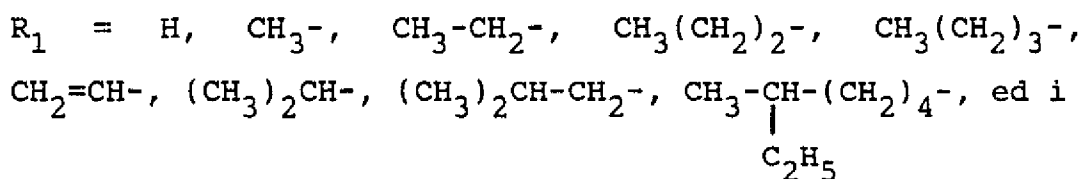
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che in detto catalizzatore il

cobalto è uno ione di cobalto bivalente o trivalente ed il legante è un legante organico carbossilato, beta-dichetonato o una base di Schiff contenente un gruppo funzionale dell'ossigeno quale donatore.

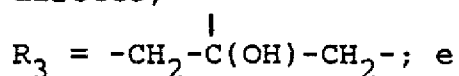
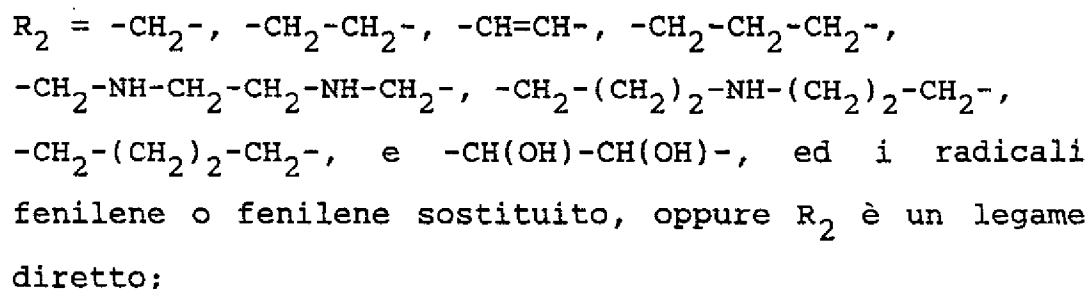
3. Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che detti leganti carbossilato sono rappresentabili con le seguenti formule:

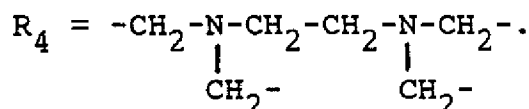


dove R_1 , R_2 , R_3 e R_4 sono radicali organici monovalenti, bivalenti, trivalenti e tetravalenti, rispettivamente, contenenti fino a 20 atomi di carbonio e che possono contenere addizionalmente uno o più atomi di ossigeno non carbossilici, atomi di azoto, atomi di zolfo ed alogeni e sono preferibilmente:

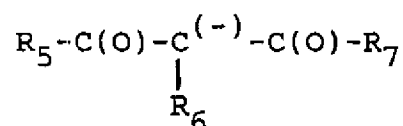


radicali cicloesile, fenile e fenile sostituito con alchile, arile, alogeno, alcossi, nitro o ciano;

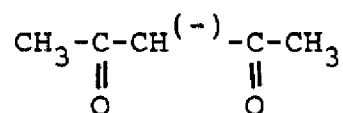




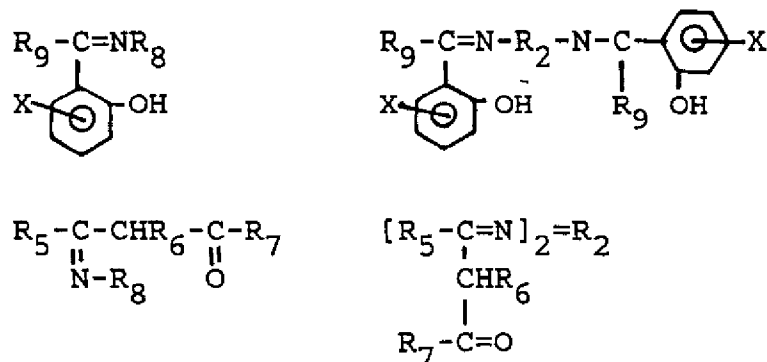
4. Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che detti leganti beta-dichetonato sono rappresentabili con la formula:



dove R_5 , R_6 e R_7 rappresentano ciascuno indipendentemente un atomo di idrogeno o un radicale alifatico, cicloalifatico o aromatico contenente fino a 10 atomi di carbonio, e possono addizionalmente contenere uno o più atomi di ossigeno non carbonilico, atomi di azoto, atomi di zolfo ed alogeni, essendo preferito acetilacetato:



5. Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che detti leganti basi di Schiff sono quelle rappresentate dalle seguenti formule:



dove R_2 , R_5 , R_6 e R_7 sono come definiti nelle rivendicazioni precedenti, R_8 rappresenta un radicale alifatico, cicloalifatico o aromatico contenente fino a 10 atomi di carbonio, R_9 rappresenta l'atomo di idrogeno oppure ha lo stesso significato di R_8 e X rappresenta un radicale alchile, arile, alcossi, nitro, ciano, ammino o un atomo di alogeno.

6. Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 5, caratterizzato dal fatto che detto catalizzatore contiene addizionalmente un legante azotato, monodentato o polidentato, e preferibilmente piridina, dipiridile, fenatrolina, tetrametiletilendiammina ed etilendiammina, e/o un catione di metallo alcalino o alcalino terroso, e preferibilmente sodio e bario, oppure detto catalizzatore è legato ad una resina funzionalizzata ad esempio tramite uno dei leganti della sfera di coordinazione.

7. Procedimento secondo le rivendicazioni da 1-6, caratterizzato dal fatto che detto catalizzatore è acetato di cobalto (II) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; acetato di cobalto (III) $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_3]$; acetilacetato di cobalto (II) $\text{Co}(\text{acetilacetato})_2$; acetilacetato di cobalto (III) $\text{Co}(\text{acetilacetato})_3$; acetilacetato di sodio e cobalto (II) $\text{Na}[\text{Co}(\text{acetilacetato})_3]$; acetilacetato di cobalto (II) bipiridile $\text{Co}(\text{acetilacetato})_2$

(bipiridile); acetilacetonato di cobalto (II) fenantrolina $\text{Co}(\text{acetilacetonato})_2$ (fenantrolina); etilendiamminotetraacetato di sodio e cobalto (III) $\text{Na}[\text{Co}(\text{EDTA})]$; etilendiamminotetraacetato di bario e cobalto (III) $\text{Ba}[\text{Co}(\text{EDTA})]_2$; citrato di cobalto (II) $\text{Co}_3(\text{citrato})_2$, $[\text{Co}(\text{SALEN})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{SALPROPEN})$, $\text{Co}(\text{SALDPT})$, $\text{Co}(\text{ACACEN})$ o $\text{Co}(\text{SALOPH})$.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che l'alcool alifatico viene scelto tra metanolo, etanolo, n-propanolo, iso-propanolo, n-butanolo, iso-butanolo, 2-etilesanolo e cicloesanololo, ed il diolo alifatico viene scelto tra glicole etilenico e glicole propilenico, e preferibilmente si utilizza metanolo, etanolo e glicole etilenico.

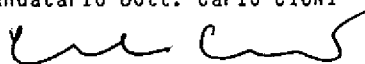
9. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si opera in fase liquida, ad una temperatura da 25 a 200°C, sotto una pressione totale di ossido di carbonio ed ossigeno da quella atmosferica a 100 Kg/cm^2 , con un rapporto tra la pressione parziale dell'ossigeno e la pressione parziale dell'ossido di carbonio da 0,005/1 a 50/1, con un tempo di reazione da circa 1 minuto a circa 360 minuti.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che la temperatura varia da 50 a 150°C, la pressione totale dell'ossigeno e dell'ossido

di carbonio varia da 2 a 100 Kg/cm² ed il rapporto tra la pressione parziale dell'ossigeno e la pressione parziale dell'ossido di carbonio varia da 0,01/1 a 0,5/1.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si opera con l'alcool o diolo in eccesso sullo stechiometrico e con una concentrazione del catalizzatore nel mezzo liquido di reazione da 10⁻³ a 2 moli/litro.

Il mandatario Dott. Carlo CIONI



29 GIU. 1990

