

Michele Aresta
CIRCC e Dipartimento di Chimica
Università di Bari
m.aresta@chimica.uniba.it



IL CORAGGIO DEL CAMBIAMENTO

Sostituzione del fosgene: un'opportunità da cogliere nello spirito della Sustainable Chemistry

In questo articolo saranno presentate le opzioni per la sostituzione del fosgene nella sintesi di carbonati e carbammati. In particolare, per la sintesi di carbonati saranno considerate le sintesi alternative attualmente in uso basate sull'uso di CO e quelle innovative basate sull'uso di CO₂. Saranno, poi, discusse le vie di sintesi alternative per la produzione di carbammati e isocianati. Lo sviluppo di queste vie è giustificato dalle applicazioni industriali di questi prodotti.

La sostituzione del fosgene nella sintesi di carbonati (Eq. 1) e carbammati (Eq. 2) organici è un obiettivo da tempo perseguito dall'industria chimica, nonostante la convenienza intrinseca delle reazioni basate sul fosgene [1].



L'opportunità di sostituire una via sintetica semplice e immediata

(non sono necessari catalizzatori!) è giustificata dal costo di gestione (materiali speciali o manutenzione) degli impianti che possono essere corrosi dal cloruro di idrogeno prodotto nella reazione (ancorché salificato) e dai costi di smaltimento dei rifiuti e dei solventi (in genere clorurati) utilizzati. I carbammati ed i carbonati, oltre gli usi specifici [1, 2], trovano impiego nell'industria dei polimeri per produrre poliuretani o policarbonati, rispettivamente. I carbammati di ammine primarie possono, abbastanza agevolmente, essere convertiti per via termica (Eq. 3) nei corrispondenti isocianati che vengono poi copolimerizzati con di-alcoli (di-fenoli):



La scoperta di un nuovo processo di carbammatizzazione, basato sulla carbometossilazione di ammine (Eq. 4) utilizzando un carbonato organico, ha aperto una via alternativa alla sintesi di isocianati:



È ovvio che questa via non costituisce una reale alternativa se i carbonati vengono ancora sintetizzati da fosgene. Ma lo sviluppo di nuove metodologie di sintesi dei carbonati può consentire una svol-

La carbonilazione ossidativa [3] del metanolo sviluppata da EniChem Synthesis viene realizzata in impianti di capacità di 5-15 kt/a. L'analogo processo Ube [4] ha avuto uno sviluppo simile. Un limite del processo EniChem, che ha una selettività del 100% verso il metanolo e dell'80% verso CO, è la corrosione dei reattori legata alla presenza di cloruro. Il gemello processo Ube (che vanta una selettività di circa il 95% in CO) ha come fatto negativo l'utilizzo di miscele NO-O₂ che hanno associati rischi di esplosione.

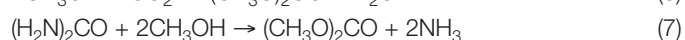
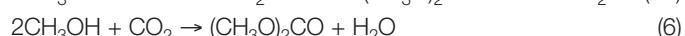
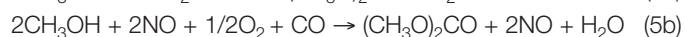
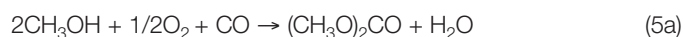
La sintesi basata sulla *carbossilazione diretta del metanolo* (Eq. 6) ha un'ottima prospettiva come tecnologia sostenibile, ma oggi non è trasportabile su impianto poiché è necessario ancora sviluppare nuovi catalizzatori [5] che siano caratterizzati da elevati "turnover frequency-TOF" e "turnover number-TON" e tecnologie per l'eliminazione di acqua [6].

La *sintesi da urea* (Eq. 7) appare abbastanza interessante in

ta epocale nell'industria chimica, con riduzione netta dell'uso di prodotti tossici e l'introduzione di tecnologie che rispondono ai principi della chimica sostenibile. Nei paragrafi seguenti verranno descritte le nuove tecnologie "phosgene-free" di sintesi dei carbonati ed i nuovi processi di sintesi di carbammato (e, quindi, isocianati).

Sintesi alternative di carbonati lineari

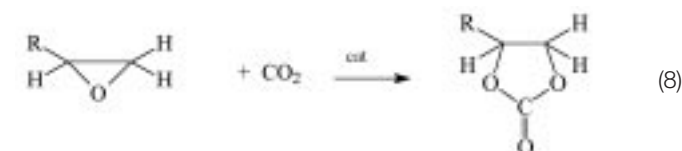
L'alternativa alla sintesi basata sul fosgene è costituita da vie sintetiche che utilizzano il monossido- (Eq. 5) o il diossido- di carbonio (Eq. 6), ovvero l'urea (Eq. 7). L'analisi sarà essenzialmente circoscritta alla produzione di dimetilcarbonato (DMC), non solo perché esistono due processi "on-stream" (Processo EniChem ed Ube), ma anche perché esso è certamente il carbonato lineare con maggior mercato attuale nonché in prospettiva, se sarà utilizzato come additivo nelle benzine:



quanto l'ammoniaca prodotta potrebbe essere riciclata [7], risultandone una sintesi basata sul diossido di carbonio. Tale tecnologia, applicata al metanolo, presenta ancora qualche problema da risolvere in relazione alla separazione dei prodotti. Con alcoli superiori l'efficienza aumenta sensibilmente. L'utilizzo di urea appare interessante per la produzione di carbonati ciclici, partendo da dioli [8].

Sintesi di carbonati ciclici

I carbonati ciclici vengono sintetizzati essenzialmente da epossidi. (Eq. 8)

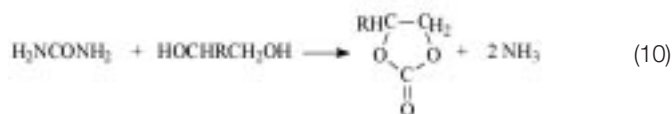


Questa tecnologia, valida per la produzione di "specialty chemicals", più che per la produzione di "bulk chemicals" a causa della limitata disponibilità di epossidi (legata alle vie sintetiche on-stream ed alla

necessità di adottare tecnologie a basso impatto ambientale) potrebbe essere vantaggiosamente sostituita dalla "carbossilazione ossidativa" di olefine [9] che utilizza ossigeno come ossidante in condizioni abbastanza blande (Eq. 9):



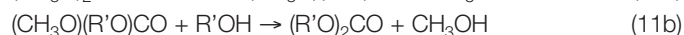
La reazione di dioli ed urea [7d-e] è una via sintetica molto interessante, poiché i dioli sono più facilmente separabili dai prodotti (Eq. 10):



I carbonati ciclici possono essere usati come monomeri per polimeri (epossidi e CO₂ possono anche essere direttamente copolimerizzati [10]) o possono essere convertiti in carbonati lineari attraverso il processo di transesterificazione [11]. Pertanto, se si sviluppa un metodo conveniente dal punto di vista economico per la sintesi di carbonati ciclici, questi possono poi essere usati come materiali di base per la sintesi di DMC.

Transesterificazione

Il DMC è utilizzato per la sintesi di altri carbonati attraverso la reazione di transesterificazione. (Eq. 11):



Questa reazione è utilizzata per la sintesi di difenilcarbonato (DFC) da DMC e fenolo. Si forma come intermedio il metilfenilcarbonato (MFC) che potrebbe avere interessanti applicazioni [12].

La reazione di transesterificazione può anche essere applicata alla conversione di carbonati ciclici in lineari.

Sintesi di carbammati e di isocianati

Le vie alternative al fosgene per la sintesi di carbammati (utilizzando ammine primarie si possono quindi ottenere isocianati, come riportato sopra) sono:

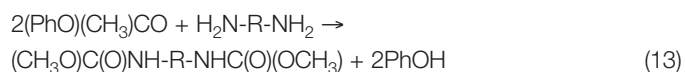
- amminolisi di carbonati;
- reazione di ammine con CO₂ ed alchilanti;
- carbonilazione riduttiva di nitroderivati;
- sintesi catalitica di cloroformammidi;
- carbonilazione ossidativa di ammine.

L'amminolisi di carbonati (Eq. 4) è stata studiata per lungo tempo e può essere portata a livello applicativo di larga scala se si riesce a sviluppare una tecnologia di produzione dei carbonati senza fosgene. Il metanolo può essere riciclato all'impianto di produzione di dimetilcarbonato. Il primo brevetto risale al 1972, rivendicato dalla Halcon [13], seguito nel 1981 da uno depositato dalla Dow [14], nello stesso anno del primo brevetto ottenuto dall'EniChem [3g]. A questi ne sono seguiti diversi altri fino al 2001 [15]. I brevetti EniChem ed il relativo know-how sono attualmente passati alla Dow, che ha realizzato un impianto pilota, nell'Area di Ricerca di Marghera, per studiare più approfonditamente questa via di sintesi [3g-15-16]. La reazione di formazione del carbammato è condotta in fase liquida fra 150-170 °C usando il DMC come solvente e reagente. Il catalizzatore è a base di acetato di zinco e la resa in carbammato è vicina al 98%. Il carbammato viene successivamente evaporato sotto vuoto e pirolizzato in fase vapore fra 400-450 °C. Un aspetto che deve essere controllato in questa reazione è la metilazione dell'ammina (Eq. 12b), che è concorrente con la carbometossilazione (Eq. 12a).



La soluzione del problema risiede nell'operare a temperatura controllata: la metilazione richiede condizioni più drastiche della carbometossilazione. Sono stati sviluppati nuovi catalizzatori con selettività molto vicina al 100% rendendo questo processo di sicuro interesse applicativo industriale.

È interessante notare che se si usa il metilfenilcarbonato invece del dimetilcarbonato [12], la formazione del metilcarbammato di ammine organiche di interesse industriale, quali la metilendianilina (MDA) e la toluendiammina (TDA) (Eq. 13), avviene a temperature vicine alla temperatura ambiente. Recentemente sono stati descritti [17] catalizzatori costituiti da sali anidri di lantanidi che sono molto selettivi (ca. 100%) ed efficienti, ma devono essere resi più stabili:



La reazione di ammine con CO_2 ed alchilanti (Eq. 14a) è stata sviluppata da due diversi gruppi in Italia (uso di eteri-corona [18]) e negli USA (uso di DBU, [19]) che hanno usato diverse strategie per favorire la formazione di anioni carbammato ad elevata nucleofilicità all'ossigeno carbossilico. In assenza di tali promotori la reazione di alchilazione avviene all'azoto (Eq. 14b), con rese molto basse in carbammati:



Questa tecnologia è stata sviluppata fino al livello di pilota di media scala negli USA da Monsanto.

La carbonilazione riduttiva di nitroderivati aromatici viene realizzata con CO secondo la reazione:



Essa è stata ampiamente studiata con catalizzatori a base di metalli del gruppo del platino ed acidi di Lewis come promotori. [20] Il sistema catalitico migliore è quello a base Pd e Fe cloruro, come promotore. I problemi di questa via di sintesi, che ne hanno frenato la realizzazione industriale, sono connessi ai problemi di corrosione creati dall'acido di Lewis, alla disattivazione del costoso catalizzatore, che richiede una continua aggiunta, agli alti costi di separazione del catalizzatore omogeneo dal sistema di reazione e dalla necessità di utilizzare un alto rapporto Pd-reagente. Diverse modifiche di questa reazione sono avvenute nel corso degli anni, come l'utilizzo di un alcool insieme al CO, che realizza la sintesi di un carbammato che viene successivamente convertito in isocianato. Un altro approccio è l'utilizzo di catalizzatori meno costosi, che risultano meno attivi. Interessanti sono i composti di selenio, che hanno il problema della tossicità dei composti organici di questo elemento. I complessi fosfinici del Ru evitano la presenza di promotori contenenti alogeni, presentano migliori rese dei pre-

cedenti sistemi e consentono l'uso di metanolo come solvente. Recentemente è stato ottenuto un brevetto [21] da un gruppo italiano in cui vengono rivendicati complessi di palladio con leganti a base di fenantrolina con acido fosforico come promotore. Questo sistema catalitico ha il vantaggio di essere più attivo dei precedenti, permettendo un basso rapporto Pd-reagente, abbassando così i costi del catalizzatore ed anche quelli di separazione.

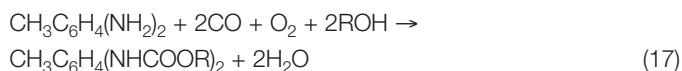
La sintesi catalitica di cloroformammide (Eq. 16a-c) può essere realizzata facilmente in un processo a due stadi con catalizzatori di Pd [22] stabilizzati da leganti bidentati dipiridile o da amino-fosfine:



Le cloroformammidi di ammine primarie eliminano spontaneamente HCl a dare l'isocianato. Il cloro può essere sostituito da CuCl_2 . In ogni modo, il limite di questa reazione sta nell'uso di alogeni o alogenuri che comporta problemi di corrosione di impianti.

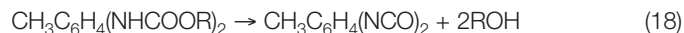
La carbonilazione ossidativa di toluendiammina

La carbonilazione ossidativa con CO, O_2 ed un alcool (Eq. 17) per ottenere il carbammato dall'ammina ha il vantaggio rispetto alla carbonilazione riduttiva di utilizzare meno CO e di poter utilizzare anche un catalizzatore eterogeneo, la cui eventuale scelta semplifica gli stadi di separazione e di purificazione del prodotto secondo la reazione:



Anche la Montedison aveva lavorato su questa via di sintesi. Diversi sono i catalizzatori rivendicati, come composti di selenio, palladio cloruro con acidi di Lewis e Pd con ioduro di sodio. Un inconveniente di questa via di sintesi è il possibile *run-away* e quindi le condizioni di pericolo della reazione dovute alla presenza di ossigeno.

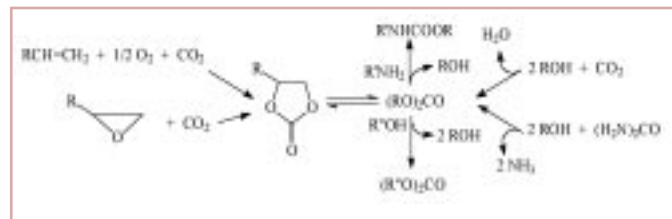
La successiva decomposizione del carbammato ad isocianato avviene secondo la reazione:



Questo secondo stadio è problematico perché può portare a diversi sottoprodotti. Sono stati proposti diversi metodi di decomposizione: a partire dai carbammati fusi, da pirolisi in solventi altobollenti, da decomposizioni in presenza di catalizzatori e cracking termico non catalitico a più alta temperatura.

Conclusioni

I processi innovativi sopra descritti contengono ognuno elementi di maggiore sicurezza rispetto al fosgene. È interessante notare che essi sono tutti interconnessi [23] per cui basterebbe sviluppare a buon livello applicativo una via sintetica (v. Schema a lato) perché si possa risolvere anche la questione di sintesi di diversi altri prodotti. I processi discussi sono ad un livello diverso di possibile applicazione industriale e meritano un'attenta valutazione per definire il loro reale potenziale. Che l'interesse esistente a livello internazionale in



Sintesi di carbonati ciclici e lineari e loro interconversione per transesterificazione

questo ambito sia molto grande, e che sia industrie sia gruppi di ricerca siano attivi in questo ambito, è testimoniato dal Progetto Integrato Europeo "TOPCOMBI" che vede collaborare Industrie (Dow, Repsol) e Centri R&D (Consorzio Interuniversitario Reattività Chimica e Catalisi-CIRCC in Italia, Technical University of München in Germania e CSIC in Spagna) con l'obiettivo di definire una soluzione applicabile alla sintesi di carbonati organici lineari e quindi di isocianati per vie basate sull'uso di diossido di carbonio come sostituto del fosgene.

Bibliografia

- [1] M. Aresta, E. Quaranta, *ChemTech*, 1997, **27**(3), 32.
- [2] M. Aresta, *Chimica e Industria*, 1998, **80**(8), 1051.
- [3] U. Romano *et al.*, *EniChem* - Patent 4 318 862, 1982; b) U. Romano, *EniChem* - EP Patent 365083, 1989; c) N. Di Muzio *et al.*, *EniChem* - EP Patent 460732, 1991; d) G. Paret *et al.*, *EniChem* - EP Patent 460735, 1991; e) D. Dreni *et al.*, *EniChem* - US Patent 5322958, 1994; f) F. Rivetti *et al.*, *EniChem* - EP Patent 634390, 1995; g) U. Romano *et al.*, *EniChem* - IT Patent 1141960, 1982.
- [4] a) K. Nishihira *et al.*, *Ube Ind. Ltd.* - EP Patent 425197, 1991; b) T. Matsuzaki *et al.*, *Ube Ind. Ltd.* - US Patent 5292 916, 1994; c) K. Nishihira *et al.*, *Ube Ind. Ltd.* - US Patent 5380906, 1995; d) S. Yoshida, S. Tanaka, *Ube Ind. Ltd.* - EP Patent 655433, 1995.
- [5] M. Aresta *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**(10), 3256.
- [6] M. Aresta *et al.*, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 6177.
- [7] a) M. Ricci, in M. Aresta (Ed.), *Recovery and Utilization of Carbon Dioxide*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 2003, 395; b) M. Aresta *et al.*, *Studies in Surface Sciences and Catalysis, Carbon Dioxide Utilization for Global Sustainability*, 2004, **153**, 213; c) P. Ball *et al.*, *Angew. Chem.*, 1980, **92**(9), 742; d) Q. Li *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2004, **153**, 573; e) Q. Li *et al.*, *Proc. of ICCDU-VIII*, Oslo-Norway, June 20-23, 2005, 164.
- [8] Y. Wei, G.P. Speranza, *US Pat.* 5003084 A, 1991.
- [9] M. Aresta, A. Dibenedetto, *J. Mol. Catal.*, 2002, **182-183**, 399.
- [10] a) M. Super *et al.*, *Macromolecules*, 1997, **30**(3), 368; b) D.J. Darensbourg *et al.*, *J. Mol. Catal.*, 1995, **104**, L1.
- [11] M. Aresta *et al.*, *Studies on Surface Sciences and Catalysis*, 2004, **153**, 221.
- [12] M. Aresta *et al.*, *Green Chemistry*, 1999, 237.
- [13] W.F. Brill, Halcon International Inc. - DE Patent 71-2160111, 1972.
- [14] A.E. Gurgiolo, Dow - US Patent 4268683, 1981.
- [15] P. Cesti *et al.*, *PCT Int. Appl. IT Patent* 1317756, 2001.
- [16] P. Cesti, *Chimica e Industria* 1999, **81**(3), 324.
- [17] a) M. Distaso, E. Quaranta, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 1531; b) M. Distaso, E. Quaranta, *J. Catal.*, 2004, **228**, 36.
- [18] a) M. Aresta, E. Quaranta, *Tetrahedron*, 1992, **48**(8), 1515; b) M. Aresta, E. Quaranta, *Ital. Pat.* 1237208, 1993.
- [19] a) W.D. McGhee, D.P. Riley, *Organometallics*, 1992, **11**(2), 900; b) W.D. McGhee, D.P. Riley, *Eur. Pat. Appl.* EP 477159 A1, 1992.
- [20] Y. Watanabe *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1983, **56**(11), 3343.
- [21] F. Ragaini *et al.*, *Eni SpA, Italy; EniChem SpA BE Patent* 1013489, Application: BE 2001-165, 2002.
- [22] M. Aresta *et al.*, *Organometallics*, 2000, **19**, 3879.
- [23] M. Aresta, A. Dibenedetto, *Catal. Today*, 2004, **98**, 455.