

N° 397287

DI BREVETTO

N° 2820 1942

DI DOMANDA



Mod. C-1

Classe 24

Ministero delle Corporazioni

Ufficio Centrale dei Brevetti per Invenzioni, Modelli e Marchi

INVENZIONE INDUSTRIALE

Ufficio e verbale di deposito:

Data ed ora di deposito

- NATTA Giulio e PARRAVANO 2820 - 1942

Titolare e suo domicilio

Giuseppe a Milano

Milano verb. A/1024  
4 aprile 1942 ore 9,38

- Procedimento per la idrogenazione selettiva catalitica di composti organici con'endenti triplo legame (acetileno) a composti contenenti doppio legame (olefinico).

Compl. no

Pr. no

Ind. rapp. F. E. Fumere in Milano Corso Magenta n. 27

Titolo dell'

Numero, data e decorrenza del brevetto principale:

Estremi della domanda o del brevetto di primo deposito all'estero:

Indirizzo mandatario o domiciliatario:



2820  
~~2858~~

397287

Descrizione del trovato avente per titolo:

"PROCEDIMENTO PER LA IDROGENAZIONE SELETTIVA CATALITICA DI COMPOSTI ORGANICI CONTENENTI TRIPLO LEGAME (ACETILENICO) A COMPOSTI CONTENENTI DOPPIO LEGAME (OLEFINICO).

del signor GIULIO NATTA e Giuseppe PARRAVANO  
a Milano, ed elettivamente domiciliati presso Ing.  
F. E. FUMERO, Corso Magenta 27 - MILANO -

1024

La idrogenazione selettiva del triplo legame è stata già tentata da numerosi sperimentatori per es. alle scopo di produrre etilene per idrogenazione dell'acetilene.

Dei numerosi brevetti esistenti su questo argomento, nessuna di quelli, che operano con catalizzatore fisso, raggiunge pienamente lo scopo. Infatti tutti i catalizzatori proposti, contenenti metalli, ed ossidi metallici anote proprietà idrogenanti (come nichel, ferro, rame ecc.) non permettono di ottenere la completa idrogenazione dell'acetilene con formazione di solo etilene, poichè promuovono anche la idrogenazione successiva dell'etilene ad etano. Anche operando con difetto di idrogeno non si raggiunge lo scopo, poichè parte dell'acetilene rimane inalterata ed una parte dell'etilene formata è idrogena



nata ad etano. Con tali catalizzatori operando con  
breve tempi di contatto ed a temperature piuttosto  
basse è possibile ottenere una discreta resa in etilene, ma quest'ultimo resta sempre inquinato dalla  
presenza di etano e di acetilene inalterata.

Sono stati anche proposti catalizzatori a base di  
metalli liberi (nichelio, cobalto, molibdeno) che se-  
condo la letteratura dovrebbero idrogenare selettiva-  
mente l'acetilene ad etilene, ma in prove fatte  
con tali catalizzatori si è sempre constatato la  
formazione di etano ed una rapida diminuzione di  
attività.

Sono stati anche proposti dei procedimenti di  
idrogenazione dell'acetilene mediante soluzioni di  
sali cromatici che si ossidano contemporaneamente a  
cromici, ma tali processi risultano molto complessi  
e poco convenienti perchè richiedono la difficile  
operazione di rigenerazione dei sali cromatici molto  
instabili, che avviene per riduzione dei sali cromatici.  
quest'ultimo procedimento non risulta perciò un  
procedimento catalitico nel senso stretto della parola,  
poichè non si ha una idrogenazione diretta  
dell'acetilene.

Si è ora trovato che è possibile idrogenare l'  
acetilene ad etilene senza formazione di etano

ando con loro si operi con catalizzatori costituiti da ossidi  
intestato metallici di elementi appartenenti al I° sottogruppo  
sa in etil del 6° gruppo, oppure da ossidi di metalli del 2° sottogruppo  
e dalla del 2° gruppo del sistema periodico degli  
na. elementi e da loro miscele, e qualora si operi a  
a base di temperature inferiori ai 250°.

no) che se Il fatto che tale importante proprietà non sia  
e selettiva stata osservata prima di ora si deve probabilmente  
e fatte attribuire al fatto che tali ossidi presentano molto  
tate la blande proprietà idrogenanti alle temperature alle  
lone di quali si deve operare.

Particolarmente efficaci risultano gli ossidi di  
anti di zinco, di cromo, di molibdeno con i quali ad es. operando  
azioni di do a temperature di circa 200° e tempi di contatto  
umente a compresi tra i 4 ed i <sup>20</sup> secondi si ottiene la trasfor-  
complessi mazione di una notevole parte dell'acetilene in etil-  
difficile lone senza che si abbia formazione di etano.

Ciascuno di questi ossidi però, preso singolarmente  
si molto te, presenta una attività catalitica piuttosto limi-  
di croul- tata. Occorrono lunghi tempi di contatto per ottene-  
perciò un re elevate rese di trasformazione con il pericolo  
della par che impurezze di altri metalli o l'azione delle pa-  
tretta reti (ad es. di ferro) favoriscano la reazione suc-  
genare l' cessiva di produzione di etano.

tano que Si è ora osservato che l'attività catalitica dei



predetti ossidi si eleva notevolmente se essi vengono mescolati tra di loro e con altri ossidi, che di per se non presentano una azione catalitica favorevole, ma che applicano in miscela un'importante azione promotrice.

Ad es. una miscela di ossido di zinco e di ossido cromatico ottenuti per impregnazione di ossido di zinco con acido cromatico e successiva riduzione presenta una attività superiore a quella che si calcolerebbe supponendo che le attività catalitiche dei componenti fossero proprietà additive.

Una azione promotrice elevatissima presenta l'ossido di rame. Esso non può essere usato da solo perché catalizza la formazione di etano e, quando si opera a temperatura alta, quella di cuprene. Se però il rame è presente come ossido in piccole percentuali nei catalizzatori costituiti dagli ossidi di metalli del 6° o del 2° del sistema periodico ne esalta l'attività catalitica senza provocare reazioni secondarie.

Ad esempio un ottimo catalizzatore costituito da una miscela di 30% ZnO, 15% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5% CuO si può ottenere impregnando con acido cromatico una soluzione solida ed una miscela molto intima di ossido di zinco ed ossido rameico e riducendo con idrogeno a 300°. Facendo passare ad es. su tale catalizzatore



ssi ven- contornato in un tubo di piccolo diametro a circa  
idi, che 150° una miscela di 3 parti di  $H_2$  ed una parte di  
tica favor acetilene con una velocità corrispondente a 500-  
rtante 2000 volumi per volume di catalizzatore, si ottiene  
la completa riduzione dell'acetilene ad etilene,  
di ossido senza che si formino neanche tracce di etano.

do di zin Affinchè il procedimento possa essere realizzato  
e presenza in modo da mantenere la temperatura entro i limiti  
calcole- desiderati, evitando che la temperatura si innalzi  
ne del eccessivamente, è necessario asportare il calore di  
reazione che è elevatissimo.

enta l'os Infatti nella reazione tra una grammi-molecola di  
solo per acetilene ed una di idrogeno con formazione di etil-  
no si ottiene si sviluppano 44.000 Calorie.

e però il Nella ulteriore idrogenazione dell'etilene ad  
eventuali etano si sviluppano 32.000 Calorie. Se la prima reaz-  
di metall ione dovesse avvenire quantitativamente su di una  
alta l'a miscela stechiometrica di acetilene ed idrogeno sem-  
secondari za che abbiano luogo reazioni secondarie, e senza che  
tutto da il calore di reazione venga sottratto al sistema,  
si può si calcolerebbe un aumento di temperatura dei gas  
voluzione reagenti dell'ordine di grandezza di 4000°.

o di Si comprende quindi la necessità di operare con  
gene e apposite apparecchiature speciali per poter aspor-  
tatore tare il calore di reazione. A tale scopo il catalizza-

zatore può essere contenuto all'interno di un fascio tubiero, costituito da tubi di piccolo diametro (ad es. 15-20 mm.), all'esterno dei quali è contenuta acqua ad una temperatura di 120-200° e ad una pressione corrispondente alla tensione del vapore dell'acqua a quella temperatura. Il calore della reazione viene trasmesso attraverso la parete dei tubi e provoca la evaporazione di una corrispondente quantità di acqua con produzione di vapore a 1-10 atm. Se i tubi del fascio tubiero sono solo parzialmente riempiti di catalizzatore, restando uno spazio vuoto dalla parte dell'ingresso della miscela di acetilene ed idrogeno, ne risulta così un preriscaldamento dei gas freddi entranti a spese del calore di reazione.

Può risultare vantaggioso impiegare miscele di acetilene ed idrogeno contenenti un eccesso di idrogeno. Sebbene un eccesso di idrogeno possa sembrare a prima vista sfavorevole, perchè dovrebbe favorire secondo la legge dell'azione di massa la reazione successiva di idrogenazione dell'acetilene ad etano in pratica, usando i catalizzatori sopraindicati che presentano una perfetta azione selettiva, non si ha neanche in presenza di forti eccessi di idrogeno, nessuna formazione di etano. L'azione favorevole dell'

un fa- cesso di idrogeno si esplica nell'evitare un eccesso  
disastro sivo aumento di temperatura in quanto diluisce i pro-  
contenuta dotti della reazione e nel senso di ridurre eventual-  
una pres- ti reazioni secondarie di polimerizzazione degli  
ore del- idrocarburi. Ad es., usando catalizzatori contenenti  
la reac- come promotore l'ossido di rame, un eccesso di idro-  
dei tur- geno impedisce la formazione di cuprene.

pendente Invece od oltre-all'eccesso di idrogeno si posses-  
a l-10 no usare anche altri gas e vapori inerti, ad es. Vap-  
parzial- per acqua, azoto, ossido di carbonio, anidride carbo-  
uno spazio nica, metano ecc. i quali possono esplicare la stessa  
della di azione raffreddante. Essi però ad eccezione del Vap-  
preliscia- per acqua presentano l'inconveniente di arricchir-  
il calore si percentualmente nella miscela gasea, non meno che  
l'acetilene e l'idrogeno reagiscono, rendendo diffi-  
scile od antieconomico il recupero dell'idrogeno in  
so di idro eccesso. Per tale ragione è vantaggioso diluire i  
e sembrare Gas reagenti con vapor acqua, facilmente eliminabile  
favorire per raffreddamento.

reazione Invece di diluire la miscela di gas reagenti con  
e ad etano Gas inerti, può risultare conveniente diluirli con  
licati che una parte del gas che ha già reagito e che viene  
non si ha, rimesso in ciclo associato con della miscela fresca.

ogene, nes- Caratteristica assai importante dei catalizzatori  
vole dell' sopraindicati è che essi, a differenza di molti catal-





lizzatori metallici, non sono avvelenati dall'ossido di carbonio. Ciò consente di impiegare per la idrogenazione selettiva dell'acetilene il gas d'acqua, invece dell'idrogeno, con vantaggio economico, soprattutto nel caso che il gas prodotto dalla reazione (miscela di  $CO, H_2$  e etilene) debba venir impiegato per la produzione sintetica di aldeide propionica (Ossac-sintesi).

E' però utile, usando catalizzatori contenenti come promotore l'ossido di rame, depurare il gas d'acqua dai composti solforati che lo accompagnano.

Oltre che per l'acetilene i catalizzatori sopradicati esplicano tale loro azione idrogenante selettiva anche su altri composti contenenti triplo legame, ad es. su idrocarburi acetilenici come il metilacetilene, il vinilacetilene, il divinilacetilene, ecc.

L'idrogenazione può essere effettuata facilmente a pressione ordinaria, però è possibile operare a pressioni inferiori o leggermente superiori senza inconvenienti. Nel caso dell'acetilene si può operare a pressioni molto più alte dell'atmosferica solo nel caso che si operi in presenza di un forte eccesso di idrogeno o meglio vapor acqueo o di altri gas inerti.



Il'ossido 1) Procedimento per la idrogenazione selettiva  
la idro-catalitica del triplo legame (acetilénico) caratteri-  
d'acqua, rizzato dal fatto che miscela gassosa di idrogeno  
co, sopra e del composto organico contenente il triplo legame  
cazione vengono condotte a temperature inferiori ai 250° su  
mpiegato catalizzatori costituiti da ossidi di metalli pesanti  
pionica ti difficilmente riducibili dall'idrogeno.

2) Procedimento come in 1), caratterizzato dal fatto  
che come catalizzatore si impiega un ossido di un  
metallo difficilmente riducibile appartenente al  
2° sottogruppo del  
3° gruppo del sistema periodico oppure al 6°  
gruppo del sistema periodico.

3) Procedimento come in 1), caratterizzato dal fatto  
che come catalizzatore si usa una miscela di  
ossidi difficilmente riducibili, contenenti almeno  
un ossido metallico appartenenti al 2° sottogruppo  
del 2° gruppo del sistema periodico oppure al 6°  
gruppo del sistema periodico.

4) Procedimento come in 2) e in 3) caratterizzato  
dal fatto che come catalizzatore viene usato un  
ossido di cromo e di molibdeno e loro miscele.

5) Procedimento come in 1), caratterizzato dal fatto  
che gli ossidi di metalli pesanti difficilmente ri-  
ducibili sono impiegati in presenza di un promotore  
che ne esalta l'attività.

6) Procedimento come in 5), caratterizzato dal fatto che come promotore si usano piccole quantità di un metallo ed ossido di metallo facilmente riducibile, non appartenente all'ottavo gruppo del sistema periodico.

7) Procedimento come in 5), caratterizzato dal fatto che si impiega come catalizzatore una miscela di ossido di zinco e di cromo contenente come promotore piccole quantità di ossido di rame.

8) Procedimento come in 1)-7) caratterizzato dal fatto che la reazione viene condotta in modo continuo ed il calore di reazione viene sottratto pure in modo continuo e tale che la temperatura in nessun punto del catalizzatore possa superare i 200°.

9) Procedimento come in 1)-8), caratterizzato dal fatto che la miscela gassosa contenente idrogeno e la sostanza da idrogenare contiene un forte eccesso di idrogeno rispetto alla quantità teoricamente necessaria per l'idrogenazione obiettivo.

10) Procedimento come in 1)-9), caratterizzato dal fatto che la miscela dei gas prima della reazione viene diluita con vapore acqueo o con un gas inerte e con gas che già hanno reagito in modo che la concentrazione in acetilene sia piccola e minore del 20

11) Procedimento come in 1)-10) caratterizzato dal

to del fatto che invece di idrogeno si impiega come agente  
quantità idrogenante il gas d'acqua depurato.

ate ris 12) Procedimento come in 1)-11) caratterizzato dal  
e del fatto, che quale idrocarburo a triplo-legame si usa  
l'acetilene che viene idrogenata in modo quantitativo  
e dal fatto che in etilene senza formazione di etano.

miscola d 13) Procedimento come in 9) e in 12), caratterizza-  
prodotto dal fatto che si opera con eccesso di idrogeno, che  
l'etilene prodotta viene eliminata per lavaggio e che  
l'idrogeno restante viene rimescolato in ciclo mescolan-  
to con acetilene e con altro idrogeno.

te pure 14) Procedimento come in 1)-12), caratterizzato dal  
nessun fatto, che la miscela di acetilene ed idrogeno viene  
mescolata con un forte eccesso di vapore acqueo e che  
la reazione viene condotta in tubi metallici conte-  
nenti il catalizzatore e raffreddati all'esterno con  
acqua mantenuta a temperatura di circa 150°.

mente nel 15) Procedimento come in 1)-11) caratterizzato dal  
fatto, che quale idrocarburo si usa il vinilacetilene  
che viene idrogenato a butadiene.

MILANO 4 APRILE 1940

ALBO 336

IT

ING. F. E. FUMERO

