

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 475040

- classe

XXIV

U 28

Montecatini, Società Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano

che ha designato quali autori dell'invenzione i Sigg. Giulio Natta e Raffaele Ercoli

Ddp: 21 febbraio 1951; Dcs: 9 ottobre 1952

Procedimento per la produzione di chetoni da olefine ed ossido di carbonio ed alcoli

La produzione dei chetoni da olefine viene oggi normalmente effettuata per deidrogenazione catalitica a 300°-400° degli alcoli secondari ottenuti per idratazione delle olefine stesse.

5 Si ottengono così dei chetoni aventi lo stesso numero di atomi di carbonio delle olefine impiegate come materia prima.

Una formazione di piccole quantità di chetoni come sottoprodotto era stata osservata
10 nella reazione di sintesi di aldeidi da olefine (ossosintesi) ma sempre in quantità molto piccola. Tali chetoni erano stati considerati come svantaggiosi prodotti secondari nella sintesi delle aldeidi ed erano state brevettate
15 delle condizioni per ridurre al minimo tale formazione.

Si è ora trovato, e ciò forma l'oggetto della presente invenzione, che è possibile ottenere chetoni da miscele di olefine, ossido di carbonio
20 ed alcoli primari o secondari, con rese sorprendentemente elevate. I chetoni così ottenuti dalle olefine contengono nella molecola un atomo di carbonio in più di quelli globalmente presenti in due molecole della olefina impiegata
25 per la loro sintesi.

Il procedimento, secondo l'invenzione, è essenzialmente caratterizzato dal fatto che alcoli primari o secondari vengono fatti reagire con ossido di carbonio ed olefine a temperature comprese fra 150-250° C e pressioni superiori a 100 at., in presenza di catalizzatori
30 contenenti cobalto.

Più particolarmente secondo l'invenzione non si richiede di usare ossido di carbonio di elevata
35 purezza, essendo consentito che contenga, oltre

ad una certa percentuale di inerti anche idrogeno fino ad un tenore massimo per questo ultimo del 10 % così pure si possono usare le olefine in miscela con paraffine, che in tal caso agiscono da inerti.

40 Come catalizzatori contenenti cobalto, infine, si può impiegare il metallo, ad esempio come cobalto Raney oppure cobalto disperso su farina fossile (ottenuto nel modo usuale per riduzione dei suoi composti) ed anche carbonile od idrocarbonile di cobalto come pure composti di
45 cobalto capaci di fornire, nelle condizioni di reazione, i rispettivi carbonili o idrocarbonili.

Come si è precedentemente specificato, il procedimento secondo l'invenzione può essere
50 realizzato tanto con alcoli primari che secondari, ed a seconda dei componenti scelti per la reazione, si presta alla sintesi dei chetoni o miscugli di chetoni più diversi, offrendo così una grande
55 varietà d'applicazioni.

Si è potuto constatare, dall'esame dei prodotti di reazione, che la sintesi dei chetoni avviene con contemporanea decomposizione dell'alcole e precisamente nel caso che si usino alcoli primari, i chetoni ottenuti derivano esclusivamente
60 dalle olefine, mentre nel caso che si usino alcoli secondari anche questi ultimi vengono trasformati in chetoni, secondo uno schema di reazione che può essere interpretato nel modo
65 seguente:



R = radicale alchilico o idrogeno

R₁R₂ = radicali alchilici uguali o diversi.

Risulta pertanto conveniente operare in 70

- presenza di alcoli secondari i quali portano ad una parallela e contemporanea formazione di chetoni, che possono essere uguali o diversi da quelli prodotti per carbosilazione dell'olefina
- 5 a seconda dell'alcole secondario usato.
- Così dall'etilene agendo in presenza di alcole isopropilico si ottiene una miscela di dietilchetone e di acetone. Se invece si opera in presenza di dietilcarbinolo l'unico chetone ottenuto è il dietilchetone.
- 10 Qualora invece di una olefina simmetrica, si operi con una olefina non simmetrica rispetto al doppio legame, quest'ultima reagisce formando una miscela di chetoni. Ad esempio da propilene si ottiene una miscela di chetoni dipropilchetone, diisopropilchetone e propilisopropilchetone, oltre ad un composto carbonilico proveniente dalla deidrogenazione dello alcole in presenza del quale viene condotta
- 20 la reazione.
- Nel caso che si vogliano produrre chetoni aventi tutti lo stesso peso molecolare, può convenire operare cogli alcoli secondari ottenuti per successiva idrogenazione di chetoni già prodotti secondo l'invenzione.
- 25 Ad esempio parte del dietilchetone, ottenuto per reazione dell'etilene con ossido di carbonio e con dietilcarbinolo, può essere facilmente idrogenata con i metodi noti a dietilcarbinolo, e quest'ultimo rimesso in ciclo per un'ulteriore produzione di dietilchetone con etilene ed ossido di carbonio.
- 30 L'invenzione sarà qui di seguito spiegata, a titolo illustrativo e non limitativo, da alcuni esempi d'attuazione.
- Esempio 1.* - In un'autoclave della capacità di litri 1 vengono introdotti g. 87 di alcole butilico secondario, g. 41,5 di stilene, g. 4 di cobalto Raney e 140 N. Litri di ossido di carbonio.
- 40 L'autoclave viene posta in agitazione e riscaldata a 200°-210°. Dopo 5 h. l'autoclave viene raffreddata e si scaricano i gas e di prodotti liquidi.
- 45 L'analisi dei prodotti gassosi dimostra che circa il 25 % dell'etilene introdotto è rimasto inalterato; i prodotti liquidi sono costituiti per il 42,5 % da chetoni, per il 43,5 % da alcole butilico secondario inalterato e per circa il
- 50 3 % da aldeide propionica. La resa in dietilchetone rispetto alla quantità di etilene non ritrovato e quindi trasformato o perduto per perdite fisiche è del 65 %.
- Esempio 2.* - In un'autoclave da litri 1
- 55 vengono introdotti g. 75 di alcole metilico, g. 25 di etilene, g. 3 di cobalto Raney e 180 N. litri di ossido di carbonio.
- L'autoclave viene posta in agitazione e riscaldata per h. 8,30 a 190°-195. Dopo raffreddamento i prodotti di reazione liquidi e gassosi vengono scaricati ed analizzati. Circa il 19 % dell'etilene introdotto è rimasto inalterato.
- 60 Dell'etilene trasformato o perduto per perdite fisiche il 53 % risulta trasformato in dietilchetone, il 20 % in propionato di metile ed il 7 % in aldeide propionica.
- Esempio 3.* - In un'autoclave da litri 1 vengono introdotti g. 220 di alcole metilico, g. 184 di propilene, g. 16 di cobalto Raney e 105 N. litri di ossido di carbonio.
- 70 L'autoclave viene posta in agitazione e riscaldata a 200°-210° mantenendo la pressione tra le 150 e le 300 at. finchè termina lo assorbimento del gas.
- Dopo raffreddamento i prodotti liquidi e gassosi vengono scaricati e analizzati. Circa il 49 % del propilene introdotto risulta inalterato. Del propilene trasformato e perduto per perdite fisiche il 27,5 % risulta trasformato in una miscela di chetoni a 7 atomi di carbonio ed il 33 % in butirrato e isobutirrato di metile.
- 80

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la produzione di chetoni, caratterizzato dal fatto che olefine vengono fatto reagire con ossido di carbonio ed alcoli primari o secondari a temperature comprese fra 150° e 250°C a pressioni superiori a 100 at. in presenza di catalizzatori contenenti cobalto.
 2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la reazione è preferibilmente condotta a pressioni comprese fra 150 e 500 at.
 3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si impiega ossido di carbonio con un tenore massimo del 10 % d'idrogeno.
 4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che le olefine vengono impiegate in miscela con paraffina.
 5. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che come catalizzatore di cobalto si impiega cobalto metallico finemente suddiviso, quale cobalto Raney o cobalto disperso su un supporto inerte, ovvero carbonile o idrocarbonile di cobalto o ancora composti di cobalto che nelle condizioni di reazione forniscono i carbonili o gli idrocarbonili di cobalto.
- 85
90
95
100
105
110