

512307

52

DI BREVETTO

DI DOMANDA



U 50

Class. ☒

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

INVENZIONE INDUSTRIALE

Atto e verbale

di deposito:

Data ed ora di

deposito:

Titolare e suo

domicilio:

Titolo dell'invenzione

Numero, data e decorrenza

del brevetto principale:

Primo deposito della domanda o del brevetto

all'estero:

Primo mandatario

domiciliatario:

Altre indicazioni speciali

11264/53

MONTECATINI - Soc. Gen.
per l'Industria Mineraria
e Chimica - Via F. Testi 1
18 - Milano

11264/53

Milano - pr. A 1921

8 agosto 53

2 re. 11 1953

Procedimento per la produ-
zione di esteri ^{di} acidi mono
o policarbossilici da olefine,
ossido di carbonio ed alcoli.

Nota - Sono stati designati
quali autori dell'invenzione
i sigg. Giulio Natta, Piero
Pino e Raffaele Ercoli.

Primo deposito
all'estero

Primo mandatario
domiciliatario

Primo deposito
all'estero

Primo mandatario
domiciliatario

Primo deposito
all'estero

Primo mandatario
domiciliatario

31 GEN 1955

195

IL DIRETTORE

F. B. 1000



11264-1953

Descrizione del trovato avente per titolo:

«Procedimento per la produzione di esteri di acidi mono e policarbossilici da olefine, ossido di carbonio ed alcoli.»
della MONTECATINI, SOC.GEN.PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA/MILANO.

Inventori: Ing.G.Natta, Dr.P.Pino, Dr.R.Ercoli.

Sono già noti procedimenti per ottenere direttamente esteri per reazione fra olefine, ossido di carbonio ed alcoli.

Essi impiegano catalizzatori diversi ed in pratica devono essere condotti a temperature e pressioni elevate, (oltre 200° e pressioni tra 200 e 1000 At.)

Un solo dei procedimenti noti per la produzione di esteri secondo un brevetto precedente degli A.A. opera a pressioni più basse di CO ed in presenza di catalizzatori solidi contenenti cobalto; tale processo è peraltro limitato alle olefine ad alto punto di ebollizione, la cui tensione di vapore non supera 1 At. alla temperatura di reazione. Si tratta di una reazione lenta, accompagnata da numerose reazioni secondarie e quindi in generale di scarso interesse pratico.

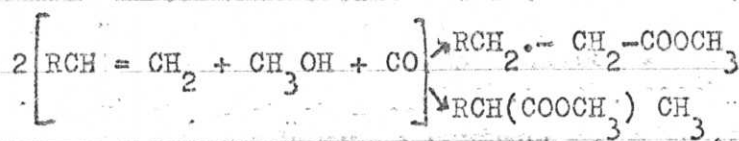
E' stato ora osservato che la sintesi degli esteri partendo da olefine sia liquide che gassose può essere condotta in modo più rapido, pur eseguendo la reazione in condizioni di temperatura e pressione più blande di quelle consigliate nei brevetti finora noti, qualora si impieghino come cataliz-

zatore dei carbonili di cobalto (ossia composti tra cobalto ed ossido di carbonio in cui il cobalto è coordinato al CO e non è sotto forma di ione CO^{++}) in metanolo e si operi con opportuni rapporti di concentrazione olefina alcole.

E' stato inoltre trovato che, per produrre esteri di alcoli superiori al metilico ed anche di alcoli polivalenti, risulta conveniente preparare l'estere metilico da olefine ossido di carbonio ed alcool metilico e trasformare quest'ultimo secondo processi noti, nell'estere desiderato per transesterificazione con ricupero di alcool metilico.

Secondo il presente ritrovato non sono necessarie pressioni elevate di ossido di carbonio; si è infatti osservato che la velocità di reazione non varia sensibilmente operando al di sopra delle 100 at. di CO.

Tale fatto appare sorprendente in quanto in base all'equazione



un aumento della pressione parziale dell'ossido di carbonio dovrebbe teoricamente portare ad un aumento della velocità di reazione. Il limite inferiore della pressione parziale del CO, alla quale la reazione avviene, dipende dalla temperatura di reazione ed è dell'ordine di grandezza delle decine di atmosfere.

Un vantaggio della presente invenzione è dato dal fatto che

la reazione può essere condotta con velocità soddisfacente anche al disotto dei 150° e che in tal modo possono essere in taluni casi sopprese in modo pressochè completo le reazioni secondarie.

L'impiego di pressioni e temperature relativamente basse rappresenta un notevole miglioramento rispetto al brevetto inglese Du Pont N° 651,853 in cui tutte le esperienze riportate vennero eseguite impiegando come catalizzatori sali di cobalto di acidi organici in concentrazioni molto elevate (dal 12 al 200% rispetto all'olefina) ed operando a pressioni totali di 600-700 At. e temperature di 240° - 250° per ottenere relativamente basse conversioni di olefine in estere metilico (dal 11,8 al 49,5%). Un ulteriore vantaggio del nostro procedimento è rappresentato dal fatto che operando alle basse temperature, consentite dall'impiego di un catalizzatore più attivo, si evitano reazioni secondarie, formazione di eteri-ossidi e di aldeidi ed acetali derivanti dalla desidratazione e dei idrogenazione dell'alcool, che accompagnano la reazione operando secondo il brevetto inglese N. 651.833. In particolare operando con alcool metilico si evita la formazione di acetato di metile che diventa sensibile operando al disopra di 200° .

E' inoltre oggetto della presente invenzione l'impiego di un valore definito dell'eccesso di metanolo rispetto all'olefina. E' stato osservato infatti che per un determinato volume

della fase liquida la velocità della reazione espressa in funzione del rapporto metanolo/olefina presenta un massimo per un determinato valore di tale rapporto.

Aumentando oltre a tale valore, caratteristico per ciascuna olefina, il rapporto metanolo olefina, la potenzialità produttiva di un determinato reattore decresce nuovamente. Tale risultato era assolutamente imprevedibile in base alla stechiometria della reazione ed a quanto era stato reso noto finora su tale reazione.

Ad esempio per il cicloesene a 165° si è trovato che il rapporto metanolo cicloesene eguale a 4 è più favorevole che i rapporti metanolo cicloesene eguali a due oppure otto.

La presente invenzione è limitata alle reazioni dell'ossido di carbonio e del metanolo con composti olefinici in cui il doppio legame è situato tra due atomi di carbonio di cui almeno uno non quaternario.

A differenza dei procedimenti noti, secondo i quali gli esteri degli alcoli superiori al metilico venivano ottenuti per reazione fra olefine CO ed i rispettivi alcoli secondo il presente ritrovato, la sintesi di esteri superiori al metilico viene eseguita in due stadi nel primo dei quali l'olefina viene fatta reagire con CO e con un eccesso calcolato di metanolo e nella seconda, dopo eventuale separazione dell'alcool metilico in eccesso, il prodotto del primo stadio viene fatto reagire con l'alcool desiderato in presen-

MONTECATINI
Società di Industria Mineraria e Chimica

Handwritten signature



za di noti catalizzatori di transesterificazione.

Tale processo risulta assai più conveniente della reazione fra olefine CO ed alcoli superiori al metilico a causa delle basse rese ottenibili in quest'ultima reazione che è accompagnata da numerosissime reazioni secondarie.

Infatti come risulta dagli esempi 2 e 6 sottoriportati, mentre la reazione di una olefina con CO e metanolo avviene con rese in estere del 81% rispetto all'olefina che ha reagito, la reazione con CO e butanolo nelle stesse condizioni di temperatura e pressione fornisce rese in esteri assai inferiori (45%) e si formano notevoli quantità di prodotti secondari, le quali provocano inoltre un abbassamento di resa anche rispetto all'alcool butilico.

Il processo può essere condotto in modo continuo e discontinuo. Qualora si operi in modo continuo può risultare conveniente operare ricircolando il liquido di reazione mentre l'ossido di carbonio non viene ricircolato ma soltanto alimentato nella quantità richiesta dalla reazione. La circolazione del liquido con raffreddamento intermedio offre infatti notevoli vantaggi nell'asportare il calore svolto dalla reazione evitando pompe per la circolazione di gas, operanti a pressione elevata, e potendo usufruire per il raffreddamento di un liquido circolante, di coefficienti di scambio di calore più alti di quelli che si hanno per il raffreddamento di gas. L'assenza di circolazione gassosa offre inoltre il vantaggio

che si hanno minori perdite di catalizzatore.

Il presente processo è infine caratterizzato dal totale ricupero del cobalto impiegato. A seconda del tipo dei prodotti di reazione il cobalto può essere recuperato sotto forma di sale facendo passare nei prodotti di reazione una corrente d'aria, oppure come cobalto metallico per riscaldamento del prodotto di reazione con H_2 a temperature fra 100 e 200° e pressioni di H_2 fra 10 e 200 at. oppure per semplice riscaldamento del liquido di reazione fino a precipitazione totale del cobalto sotto forma di composti insolubili che possono essere facilmente separati e ritrasformati per azione di CO ad alta pressione in composti carbonilici solubili di cobalto.

Esempio 1

In un autoclave oscillante della capacità di cm^3 435 si introducono 4,5 g di $[Co(CO)_4]_2$ di cobalto ottacarbonile, 100 cm^3 di una soluzione contenente 44,4 g di cicloesene e 34,7 g. di alcool metilico, ossido di carbonio fino alla pressione di 140 at. Si riscalda a 165° per 7 ore e 30 minuti. Per rettifica del prodotto di reazione si ritrovano g 25,1 di cicloesene inalterato (pari al 56,5% del cicloesene introdotto), g 26,2 di esaidrobenzoato di metile e g 4 di altri prodotti (principalmente dimetilacetale dell'esaidrobenzaldeide).

La resa in esaidrobenzoato di metile riferita al cicloesene non recuperato (reagito, più perdite fisiche) risulta del

78%.

Esempio 2

Operando come nell'esempio 1 si introducono nell'autoclave g 4,5 di dicobalto ottacarbonile, 100 cm^3 di una soluzione contenente 30,8 g di cicloesene e 48 g di metanolo, ossido di carbonio fino a 138 at. Si riscalda a 165° per 6 ore e 15 minuti. Per rettifica del prodotto di reazione si ritrovano g 8,6 di cicloesene inalterato (pari al 28% del cicloesene introdotto), g 31,1 di esaidrobenzoato di metile e g 2,5 di altri prodotti (principalmente dimetilacetale dell'esaidrobenzaldeide). La resa in esaidrobenzoato di metile riferita al cicloesene non recuperato (reagito + perdite fisiche) risulta dell'81%.

Esempio 3

Operando come nell'esempio 1 si introducono nell'autoclave g 4,5 di dicobalto ottacarbonile e 100 cm^3 di una soluzione contenente 19,2 di cicloesene e 60 g di metanolo, ossido di carbonio fino a 145 at. Si riscalda a 165°C per 5 ore e 30 minuti. Per rettifica del prodotto di reazione si recuperano g 2,2 di cicloesene inalterato (pari all'11,5% del cicloesene introdotto), g 24,7 di esaidrobenzoato di metile e g 2 di altri prodotti. La resa in estere rispetto al cicloesene non recuperato risulta dell'83%.

Esempio 4°

Operando come nell'esempio 1 si introducono nell'autoclave 4,5 g di dicobalto ottacarbonile, 100 cm^3 di una soluzione

contenente 39.7 g di metanolo e 34.7 g di olefine C₈ ottenute per disidratazione catalitica dell'alcool 2 - etilesilico, ossido di carbonio fino alla pressione di 150 At. Si riscalda a 165°C per 6 ore. Per distillazione si ottengono g 9.2 di esteri metilici di acidi a 9 atomi di carbonio e g 2.5 di altri prodotti (principalmente acetali di aldeidi).

Partendo invece da 100 cm³ di una soluzione contenente 23.5 g delle stesse olefine e 53 g di metanolo si ottengono nello stesso tempo e nelle stesse condizioni g 13.5 di esteri metilici e g 2.0 di altri prodotti.

Esempio 5

Operando come nell'esempio 1 si introducono nell'autoclave g 4.5 di dicobalto ottacarbonile, 100 cm³ di una soluzione contenente 30.8 g di cicloesene e 48 g di metanolo, ossido di carbonio fino alla pressione di 55 At. In 6 ore di riscaldamento a 165°C la pressione passa da 107 a 75 at. Per rettifica del prodotto di reazione si ritrovano g 4.7 di cicloesene inalterato (pari al 15.3% del cicloesene introdotto), g 33.1 di esaidrobencato di metile e g 7 di altri prodotti (principalmente dimetilacetale dell'esaidrobenzaldeide). La resa in esaidrobencato di metile rispetto al cicloesene non recuperato (reagito + perdite fisiche) risulta del 74%.

Esempio 6

Operando come nell'esempio 1 si introducono nell'autoclave g 4.5 di dicobalto ottacarbonile, 100 cm³ di una soluzione



contenente 17.6 g di cicloesene e 63.5 g di n.butanolo, ossido di carbonio fino a 150 At. Si riscalda a 165° per 7 ore.

Per rettifica del prodotto di reazione si ritrovano g 3 di cicloesene (pari al 17% del cicloesene introdotto), g 14.8 di esaidrobenzoato di butile e g 20 di altri prodotti fra i quali n.butirraldeide, butirraldeide dibutilacetale e principalmente esaidrobenzaldeide dibutilacetale.

La resa in esaidrobenzoato di butile rispetto al cicloesene non recuperato (reagito + perdite fisiche) risulta del 45%.

RIVENDICAZIONI

1) Procedimento per la produzione di esteri di acidi mono e policarbossilici a partire da ossido di carbonio, alcoli e composti olefinici e poliolefinici, aventi i doppi legami olefinici fra due atomi di carbonio di cui almeno uno non quaternario, caratterizzato dal fatto che gli esteri metilici vengono ottenuti facendo reagire i composti olefinici o poliolefinici con CO e metanolo a pressioni parziali di ossido di carbonio superiori alle 10 at. ed a temperature comprese tra 100° e 200° in presenza di catalizzatori costituiti da composti carbonilici di cobalto, e che gli esteri di alcoli superiori al metilico vengono prodotti dagli esteri metilici così ottenuti per transesterificazione di essi con gli alcoli superiori.

2) Procedimento come in 1) caratterizzato dal fatto che come catalizzatore si impiegano composti tra cobalto ed ossido di

carbonio in cui il cobalto è coordinato con l'ossido di carbonio e non è presente sotto forma di ione cobalto CO^{++} .

3) Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che come catalizzatore si impiegano dei composti carbonilici di cobalto solubili nella miscela di reazione.

4) Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si impiega come catalizzatore una soluzione di dicobalto ottacarbonile in metanolo.

5) Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che l'estere metilico viene ottenuto introducendo nell'apparecchio di reazione una quantità di metanolo in forte eccesso, in modo tale che il rapporto molecolare tra metanolo ed olefina introdotta sia compreso tra 2 e 10 e preferibilmente tra 3 ed 8.

6) Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si opera a temperature preferibilmente comprese tra 130° e 180° .

7) Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si opera a pressioni parziali di ossido di carbonio preferibilmente comprese fra 10 e 150 At.

8) Procedimento per la produzione di esteri di alcoli superiori al metilico da olefine, ossido di carbonio ed alcoli, caratterizzato dal fatto che si fa reagire prima l'olefina con ossido di carbonio e metanolo e successivamente si transe-

sterifica l'estere metilico così ottenuto, preferibilmente
dopo separazione dell'eccesso di metanolo e dell'olefina
inalterata, con un alcool a temperatura di ebollizione supe-
riore a quella del metanolo.

Milano, 8-AGO.1953

MONTecatini

Soc. Chim. Ind. Minerale e Chimica

[Signature] *[Signature]*

