

Giulio Natta e Giuseppe Parravano a Milano

Ddp: 2 giugno 1943; Dcs: 26 gennaio 1945

Procedimento per trasformare in fase gassosa composti organici a legame acetilenico
in composti a legame olefinico mediante idrogenazione selettiva

La idrogenazione selettiva catalitica del triplo legame (acetilenico) a doppio legame (olefinico) è stata già oggetto di numerose ricerche, ma non risulta che sia stata risolta finora in modo soddisfacente senza che abbia luogo una contemporanea ulteriore riduzione dell'olefina prodotta a composto saturo. Si è già proposto l'impiego di catalizzatori costituiti da ossidi di metalli pesanti difficilmente riducibili dall'idrogeno; si è ora trovato che è possibile realizzare l'idrogenazione selettiva del triplo legame in modo più rapido e completo ed operando a temperature inferiori, qualora si impieghino come catalizzatori degli ossidi facilmente riducibili di metalli a proprietà idrogenanti, purché si operi in condizioni di temperatura e di pressione tali che non abbia luogo la riduzione dell'ossido a metallo.

Siccome però praticamente la reazione di idrogenazione ha luogo soltanto a temperature superiori ai 100-150°, e siccome il calore sviluppato dalla reazione è molto forte, cosicché si hanno facilmente elevamenti locali di temperatura, ne risulta che i metalli facilmente riducibili non sono praticamente impiegabili. Infatti, o per alta temperatura di reazione, o per locali surriscaldamenti, ha luogo la riduzione dell'ossido a metallo, e quest'ultimo esplica un'azione idrogenante elevata ma non a carattere selettivo. Si ha quindi formazione di composti saturi.

Il presente trovato si fonda sulla constatazione del fatto che alcuni ossidi facilmente riducibili, (quali ad esempio l'ossido di nichel, di rame, di cobalto ecc.) mantengono le loro proprietà selettive e si riducono meno facilmente a metallo, qualora siano presenti nel catalizzatore sotto forma di composti o di soluzione solida con ossidi non riducibili o più difficilmente riducibili.

È necessario a tale scopo che tutto l'ossido facilmente riducibile sia presente come composto o come soluzione solida e che non si abbia per imperfetta preparazione del catalizzatore presenza di tale ossido sotto forma non combinata o non disciolta. In tale caso questa parte di ossido libero viene facilmente ridotta a metallo ed il catalizzatore perde o diminuisce la sua selettività. Nel caso di soluzioni solide è necessario impiegare catalizzatori aventi percentuali non troppo alte di ossidi facilmente riducibili sciolti nei cristalli misti, altrimenti non si ha una sufficiente diminuzione della riducibilità. I catalizzatori così preparati presentano un'attività catalitica veramente alta soprattutto se i composti o le soluzioni solide sono state preparati per precipitazione e poi manipolati a temperatura non molto elevata.

Per la reazione di idrogenazione si deve adottare una temperatura che sia inferiore di almeno 100° della temperatura di inizio della riduzione e si deve operare con basse concentrazioni del componente a catena acetilenica per evitare che l'aumento di temperatura prodotto dalla reazione stessa di idrogenazione sia tale da provocare riduzioni locali del catalizzatore. A questo scopo è conveniente diluire i gas reagenti o con eccesso di idrogeno o con un gas inerte, o meglio con vapore acqueo, il quale per azione di massa si oppone alla riduzione dell'ossido.

In genere l'attività massima del catalizzatore si ha a temperatura inferiore, ma vicina, a quella di incipiente riduzione; da ciò deriva una grande sensibilità del catalizzatore agli aumenti di temperatura. È probabile che ad esso si debba attribuire l'insuccesso dei precedenti ricercatori che non hanno curato sufficientemente l'asportazione del calore di reazione del catalizzatore stesso.

Tale sensibilità si riduce, come è stato sopraccennato, qualora l'ossido facilmente riducibile sia combinato con un ossido difficilmente riducibile con formazione di un ossido salino abbastanza stabile nelle condizioni in cui il catalizzatore viene impiegato.

Ad esempio il nichel metallico non può essere adoperato come catalizzatore perché non ha azione selettiva. L'ossido di nichel da solo non è pure adoperabile perché la sua riduzione a metallo si inizia rapidamente già a temperatura di 180°, troppo vicina a quella (120°-150°) alla quale agisce il catalizzatore, per modo che non si può evitare che per surriscaldamenti, o per prolungato funzionamento, non abbia luogo una parziale riduzione dell'ossido a metallo con scomparsa della sua selettività. Basta però ad esempio che l'ossido di nichel sia totalmente presente sotto forma di soluzione solida con un eccesso di ossido di cobalto perché a causa della maggiore temperatura di riduzione di detta soluzione solida il catalizzatore così ottenuto risulti meno delicato e già adatto ad un impiego pratico purché la idrogenazione venga condotta a temperature inferiori ai 200°.

Comportamento ancora migliore presentano il cromito di nichel, ottenuto per riduzione del cromato di nichel, o il composto NiO.MoO₂ ottenuto per riduzione del molibdato di nichel; dato che il cromato di nichel e il molibdato di nichel sono dei composti ben definiti e facilmente preparabili, risulta facile per loro mezzo giungere a dei catalizzatori costituiti da composti dell'ossido di nichel con gli ossidi inferiori di cromo e di molibdeno, nei quali tutto l'ossido di nichel si trova sotto forma combinata. Essi risultano degli ottimi catalizzatori per le reazioni oggetto del presente trovato. Un catalizzatore contenente ossido di nichel, nel quale quest'ultimo è ancor meno facilmente riducibile a metallo, si ottiene per riduzione a bassa temperatura della soluzione solida di cromato di zinco e cromato di nichel.

Nel caso che come base del catalizzatore si usi un ossido meno facilmente riducibile del nichel, quale il ferro, risulta necessario condurre la reazione di idrogenazione selettiva del triplo legame a temperatura più alta, perché l'ossido di ferro è meno attivo dell'ossido di nichel. Bisogna operare in tale caso a temperatura di circa 300° che risulta troppo vicina a quella di riduzione dell'ossido di ferro a ferro metallico. Questi catalizzatori perdono la loro selettività col tempo, a meno che l'ossido ferroso non si trovi combinato con ossidi meno facilmente riducibili quali l'ossido di cromo.

Un catalizzatore ad esempio costituito da cromito ferroso, ottenuto ad esempio per riduzione a bassa temperatura del cromato ferrico, risulta un buon catalizzatore che opera però a temperature relativamente alte (300°).

ESEMPIO 1

Una miscela contenente 20 parti in volume di acetilene a 80 parti in volume di idrogeno, viene condotta con una velocità di 400 volumi normali

per volume di catalizzatore e per ora, su di un catalizzatore mantenuto a 160°, costituito da NiO.MoO₂ ottenuto per riduzione a 350° del molibdato di nichel supportato su farina fossile. Il gas che esce dallo spazio catalitico è costituito da 25 % di etilene e 75 % di idrogeno, non contiene neanche tracce di etano e solo tracce di idrocarburi polimeri dell'etilene.

ESEMPIO 2.

Una miscela costituita da 15 parti in volume di acetilene e 85 parti in volume di idrogeno viene condotta con una velocità di 300 volumi normali per volume di catalizzatore e per ora su un catalizzatore mantenuto a 170°, costituito da cromiti di nichel e di zinco e ottenuto per riduzione a 300° di una soluzione solida tra cromato di nichel (3 parti) e cromato di zinco (1 parte) supportato su farina fossile. Il gas uscente dallo spazio catalitico è costituito dal 17,5 % di etilene e dall'82,5 % di idrogeno.

RIVENDICAZIONI

1^a Procedimento per trasformare in fase gassosa composti organici a legame acetilenico in composti a legame olefinico mediante idrogenazione selettiva con catalizzatori a base di ossidi metallici, caratterizzato da ciò, che si adoperano catalizzatori contenenti almeno due ossidi metallici di cui uno almeno sarebbe di per sé riducibile dall'idrogeno a metallo alle temperature a cui si opera prendendo le precauzioni occorrenti perché la temperatura non superi i 350°, ed in condizioni di associazione di detti ossidi e di concentrazioni gassose tali da evitare la riduzione a metallo di tali ossidi.

2^a Procedimento secondo la rivendicazione 1^a, secondo il quale i catalizzatori sono costituiti da soluzioni solide di un ossido facilmente riducibile in un ossido isomorfo meno facilmente riducibile.

3^a Procedimento secondo la rivendicazione 2^a, secondo il quale i catalizzatori sono costituiti da una soluzione solida di ossido di Ni in ossido cobaltoso, essendo l'idrogenazione condotta a temperature inferiori a 200°.

4^a Procedimento secondo la rivendicazione 1^a, secondo il quale i catalizzatori sono costituiti da un composto di un ossido del primo sottogruppo del sesto gruppo del sistema periodico Cr, Mo, W con un ossido di un metallo del gruppo del ferro Ni, Fe, Co.

5^a Procedimento secondo la rivendicazione 1^a, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito dal prodotto di riduzione incompleta di un composto di un ossido superiore di un metallo del primo sottogruppo del sistema periodico (Cromato, Molibdato, Tungstato) con un ossido di un metallo del gruppo del ferro, e che la riduzione è stata condotta a temperature inferiori a quella di incipiente riduzione a metallo dell'ossido metallico più facilmente riducibile combinato nel catalizzatore.

6^a Procedimento secondo le rivendicazioni 1^a

a 5^a,
l'idro
viene
raggi
mite
tuent
tallo.
7^a
a 5^a,
veng
evita
quint

Stam

a 5^a, secondo il quale il calore sviluppato durante l'idrogenazione del legame triplo (acetilenico) viene sottratto per modo che la temperatura non raggiunga in nessun punto del catalizzatore il limite in corrispondenza del quale gli ossidi costituenti il catalizzatore cominciano a ridursi a metallo.

5
10
7^a Procedimento secondo le rivendicazioni 1^a a 5^a, secondo il quale le miscele gassose reagenti vengono diluite con forte eccesso di idrogeno per evitare un eccessivo aumento di temperatura e quindi la riduzione del catalizzatore a metallo.

8^a Procedimento secondo le rivendicazioni 1^a a 5^a, secondo il quale le miscele dei gas reagenti vengono diluite con gas inerti per evitare un eccessivo aumento di temperatura durante la reazione. 15

9^a Procedimento secondo le rivendicazioni 1^a a 5^a, secondo il quale le miscele gassose reagenti vengono mescolate con vapore acqueo ad una pressione parziale sufficientemente alta da opporsi, per la legge di azione di massa, alla riduzione dell'ossido metallico più facilmente riducibile, contenuto nel catalizzatore. 20