

Giulio Natta a Milano

Ddp : 9 gennaio 1945 ; Dcs : 20 febbraio 1948

**Procedimento per la produzione di alcoli non saturi per idrogenazione  
selettiva e completa di acidi non saturi**

È noto dalla letteratura che la idrogenazione catalitica selettiva del gruppo carbossilico di composti non saturi, lasciando inalterato il doppio legame, può essere effettuata, operando con idrogeno sotto pressione, solo con grande difficoltà e in modo non completamente selettivo, poichè i normali catalizzatori di idrogenazione idrogenano più facilmente il doppio legame.

Nel caso ad esempio, della idrogenazione dell'acido oleico risulta possibile, coi più noti ed attivi catalizzatori idrogenanti, idrogenare il doppio legame già a temperatura ambiente, mentre il gruppo carbossilico si idrogena soltanto a temperatura superiore ai 200°.

Secondo il brevetto inglese 356.731 della I.G. Farbenindustrie impiegando come catalizzatore cromito di rame e silice l'alcòle oleico viene ridotto a 290° ad alcòle octo-decilico, cioè ad alcòle saturo. Secondo il brevetto inglese 397.938 con un catalizzatore ottenuto per decomposizione del cromato di rame cadmiò ed ammonio si ottiene per idrogenazione una miscela di alcoli stearico ed oleico e di esteri (cere) di composizione variabile con la temperatura, mentre con un catalizzatore costituito da nichel su kieselburg si ottiene già a temperatura notevolmente più bassa solo alcòle stearico (octo-decilico), niente alcòle oleico.

Era stato anche proposto per la idrogenazione di esteri di acidi non saturi l'impiego di ossido o del cromito di zinco, ma la reazione decorre in modo lentissimo, o non completamente selettivo ed inoltre con tali catalizzatori si ha difficoltà a condurre la reazione in modo completo, qualora si parta da acidi non saturi ad alto peso molecolare quale l'oleico ed il linoleico.

È stato ora trovato che la idrogenazione catalitica con idrogeno, sotto una pressione di almeno qualche decina di atmosfere, può essere condotta in modo selettivo qualora si usino catalizzatori contenenti metalli o leghe metalliche od ossidi di metalli, che presentino, se impiegati come catodi nella elettrolisi di soluzioni acquose, una sovratensione rispetto all'idrogeno, compresa tra 0,3 e 0,6 Volt, ma non superiore, perchè l'azione catalitica dei metalli aventi sovratensioni superiori a 0,6 Volt è nulla o troppo lente, mentre i metalli che presentano basse sovratensioni, inferiore ai 0,20-0,25 Volt risultano molto attivi ma non selettivi.

È anche possibile usare come catalizzatore metalli, quale il rame che presentano una relativamente bassa sovratensione (0,21 Volt) quando siano finalmente suddivisi e siano in intimo contatto con metalli od ossidi di metalli la cui sovratensione rispetto all'idrogeno è compreso tra 0,3 e 0,6 Volt.

I metalli, quali il cadmio, che presentano sovratensioni rispetto all'idrogeno comprese entro i limiti sovrastati, possono aumentare la propria attività pur mantenendo la selettività, se intimamente uniti ad altri metalli, quali il rame, di per sè non selettivi.

Inoltre affinchè la reazione avvenga con rese quantitative ed in tempo breve senza formazione di esteri (cere) si è trovato che i catalizzatori non devono contenere ossidi di metalli trivalenti e tetravalenti perchè in loro presenza l'alcòle formato in un primo tempo reagisce con l'acido con formazione di esteri che sono molto più difficilmente riducibili degli acidi liberi.

Ad esempio un catalizzatore ad elevata selettività e buona attività catalitica si ottiene precipitando contemporaneamente, da una

soluzione di sali di cadmio e di rame (ad esempio di nitrati) con carbonato potassico, una miscela di carbonati basici di rame e cadmio, che viene poi trasformata in una miscela di ossidi per riscaldamento a 400°. Tale miscela viene parzialmente ridotta a metallo durante l'impiego come catalizzatore, ma il rame che in assenza di cadmio non avrebbe azione selettiva, la presenta in miscela col cadmio, col quale probabilmente forma nelle condizioni di impiego, una soluzione solida.

Un comportamento analogo presentano, oltre il cadmio, altri metalli aventi una sovratensione compresa entro i limiti suindicati, come lo stagno, che ha pure l'effetto di aumentare la selettività di altri catalizzatori metallici di per sè non selettivi o poco selettivi.

Nel caso che si usino come catalizzatori dei metalli ottenuti per riduzione di loro composti può essere conveniente mescolarli intimamente, prima della riduzione, con sostanze che agiscono come promotori impedendo la ricristallizzazione dei metalli. Tali sostanze promotrici possono essere anche composti non interamente riducibili nelle condizioni di impiego degli stessi metalli agenti da catalizzatore ma non devono presentare di per sè azione catalitica in reazione secondarie o successive, ed in particolare in quella di esterificazione degli acidi cogli alcoli. Devono perciò essere esclusi i cromati, i cromiti ed altri composti di ossidi metallici a valenza a tre o superiore a tre.

Il procedimento qui descritto consente a differenza di quelli precedentemente noti, di idrogenare direttamente gli acidi grassi liberi senza impiego di solvente, e senza do-

verli precedentemente trasformare in esteri. Esso consente di ridurre anche gli esteri, ma il fatto che permette di idrogenare anche gli acidi liberi rappresenta un notevole vantaggio economico, evitando lavorazioni sussidiarie e il ricupero dell'alcole liberatosi dall'estere durante la idrogenazione dell'acido.

Il procedimento è applicabile con particolare vantaggio agli acidi ad alto peso molecolare quale l'oleico ed anche ad acidi contenenti più di un doppio legame quale il linoleico.

Esso consente, operando a pressioni 100-300 atm. di idrogenare selettivamente con altre rese il gruppo carbossilico, a temperatura di 240°-280°. Ossia più basse di quelle usate nella idrogenazione selettiva degli esteri con i catalizzatori descritti nei processi precedentemente noti, che presentano inoltre minore velocità di idrogenazione.

Il procedimento qui descritto può essere anche applicato a temperature di idrogenazione superiori, ad esempio a 300°-300°C. con l'ottenimento di maggiori velocità di reazione senza che la selettività risulti notevolmente abbassata, ottenendosi anche in questa ultima condizione la maggior parte dei doppi legami inalterati.

Il processo può essere applicato industrialmente sia in un ciclo discontinuo che in un ciclo continuo. Nel caso che il catalizzatore venga usato in forma suddivisa e sospeso nella massa da idrogenare esso può essere recuperato per decantazione o meglio per filtrazione degli alcoli prodotti e riadoperato per la idrogenazione di ulteriori quantitativi di acidi.

## RIVENDICAZIONI

1° Procedimento per la produzione di alcoli non saturi da acidi non saturi per idrogenazione completa e selettiva del gruppo carbossilico a gruppo alcoolico, lasciando inalterati i doppi legami caratterizzato dal fatto che si usano catalizzatori che contengono metalli aventi una sovratensione rispetto all'idrogeno, compresa tra 0,3 e 0,6 Volt e che non sono combinati, nè miscelati, con ossidi di metalli a valenza tre o superiore a tre o di loro composti idrolizzabili.

2° Procedimento secondo la rivendicazione 1°, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore contiene anche metalli aventi una sovratensione rispetto all'idrogeno minore di

quella prevista, metalli che non sarebbero di per sè selettivi, ma che sono resi tali dalla presenza, in unione intima, di metalli a maggiore sovratensione rispetto all'idrogeno.

3° Procedimento secondo la rivendicazione 1°, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore contiene ossidi di rame e di cadmio.

4° Procedimento secondo la rivendicazione 1°, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore contiene ossidi di rame e di stagno.

5° Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che i catalizzatori contenenti i metalli sovra indicati vengono preparati par-

tendo da miscele intime di ossidi o loro composti i quali vengono ottenuti per precipitazione contemporanea da soluzioni di sali di detti metalli.

5 6<sup>a</sup> Procedimento secondo la rivendicazione 5<sup>a</sup>, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore contiene una miscela intima di ossidi di rame e di cadmio, ottenuta per decomposizione termica di una miscela di sali  
10 insolubili di cadmio e di rame ottenuta per

precipitazione escludendo da tali sali insolubili i cromati ed altri composti di ossidi di valenza tre o superiore a tre.

7<sup>a</sup> Procedimento secondo la rivendicazione 6<sup>a</sup>, caratterizzato dal fatto che la  
15 miscela di ossidi di cadmio e di rame, eventualmente contenente come promotori sostanze di per sè cataliticamente inerti, viene  
20 ridotta, prima dell'uso, in modo da trasformare parzialmente gli ossidi a metallo.