

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 430809

— classe

XXIV

Giulio Natta a Milano

Ddp: 9 gennaio 1945; Dcs: 20 febbraio 1948

**Procedimento per la produzione di alcoli superiori
per idrogenazione completa del carbossile di acidi liberi ad alto peso molecolare**

E' noto che per idrogenazione di acidi grassi saturi o non saturi con idrogeno alla pressione di almeno qualche decina di atmosfere in presenza di catalizzatori adatti (ad esempio cromito di rame) si possono ottenere i corrispondenti alcoli saturi.

In generale, e soprattutto operando senza grandi eccessi di idrogeno rispetto alla quantità teoricamente occorrente, la reazione procede in modo rapido e completo per gli acidi a relativamente basso peso molecolare, mentre per gli acidi a peso molecolare molto alto, quale per esempio l'oleico, la reazione si arresta prima di giungere a valori di concentrazione vicini a quelli dell'equilibrio chimico o vi si avvicina con grande lentezza.

I precedenti sperimentatori hanno tentato di aumentare la velocità di idrogenazione usando dei catalizzatori resi più attivi, dalla presenza di promotori, quali l'ossido di cromo. I catalizzatori così ottenuti risultano in pratica efficaci per la idrogenazione di acidi a relativamente basso peso molecolare (con meno di 16 atomi di carbonio), ma solo all'inizio della reazione per quelli ad altissimo peso molecolare, e con questi ultimi difficilmente forniscono alte rese, a meno di elevare i tempi di reazione e la temperatura con pericolo in quest'ultimo caso di reazioni secondarie (formazione di idrocarburi) od a meno di usare fortissimi eccessi di idrogeno rispetto a quanto viene teoricamente richiesto.

Si è ora osservato che con tali catalizzatori il rallentamento della velocità di reazione

dopo una parziale idrogenazione dell'acido è dovuta, nel caso che si usi un acido ad elevato potere molecolare, al fatto che avvengono delle reazioni secondarie e si formano delle cere a peso molecolare quasi doppio dell'acido di partenza, che risultano per la reazione di idrogenazione molto meno reattive dell'acido libero. Come conseguenza dall'idrogenazione si ottiene un prodotto esente o quasi di acidità libera, ma impuro di cere, ossia di acidità combinata. Le rese in alcole risultano perciò notevolmente abbassate, e la cinetica della reazione non decorre regolarmente come ci si dovrebbe aspettare teoricamente se non si formassero tali cere.

Per evitare tale inconveniente alcuni sperimentatori hanno adottato il sistema di effettuare l'idrogenazione di una soluzione alcolica dell'acido libero o di un suo etere con un alcole a basso peso molecolare. In tale caso l'idrogenazione è più rapida, perchè l'etere di un alcole a basso peso molecolare è più facilmente idrogenabile delle cere che si formano quando l'acido si combina durante la reazione con l'alcole ad alto peso molecolare prodotto dall'idrogenazione stessa.

E' stato ora trovato che l'idrogenazione decorre regolarmente, anche operando con acidi liberi ad altissimo peso molecolare ed in assenza di solventi, qualora si impieghino certi nuovi catalizzatori che sono esenti da ossidi non riducibili di natura molto basica e di ossidi o idrossidi di valenza eguale o superiore a tre (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 ecc.) o di loro composti facilmente idrolizzabili poichè

tali composti favoriscono la reazione di eterificazione dell'acido libero con l'alcole prodotto durante la idrogenazione.

I catalizzatori ora proposti contengono come componente fondamentale il rame, ma non rame soltanto, poichè esso ha un'attività di breve durata, ma non contengono dei promotori compresi nei gruppi di sostanze sopra indicati, sebbene alcuni di essi, quali l'ossido di cromo, appaiono nella letteratura tra i più frequentemente consigliati.

I catalizzatori da impiegarsi secondo il procedimento oggetto del presente trovato, sono esenti degli ossidi sopra descritti, e devono contenere come promotore o elementi che non reagiscono con gli acidi liberi: nelle condizioni di lavoro (come metalli elementari poco elettropositivi ma non aventi attività catalitica nel senso della idrogenazione dell'alcole e idrocarburo) oppure certi ossidi a scarsa basicità o meglio composti difficilmente riducibili degli stessi metalli agenti da catalizzatore. Possono essere usati come promotori anche sali neutri non facilmente idrolizzabili nè riducibili che non abbiano alcuna attività come catalizzatori di eterificazione. Devono però essere esclusi i composti con gli ossidi sopra accennati ad azione catalitica eterificante, come ad esempio il cromito di rame.

Lo stesso ossido di rame può agire da promotore del rame ridotto, qualora si operi in condizioni tali da evitare la totale riduzione dell'ossido di rame. Si è ora trovato che agiscono da ottimi promotori dell'ossido di rame gli ossidi difficilmente riducibili di metalli aventi diametro ionico compreso tra 1,4 e 1,8 decimilionesimi di millimetro, quali l'ossido di zinco, di cui alcuni composti sono isomorfi con quelli dell'ossido di rame. Sono esclusi gli ossidi facilmente riducibili quali quelli dei metalli dell'ottavo gruppo del sistema periodico. Un ottimo catalizzatore può essere preparato stabilizzando l'ossido di rame con piccole quantità di ossido di zinco, ad esempio precipitando insieme i carbonati basici di zinco e di rame da soluzioni di rispettivi nitrati in modo che il precipitato contenga una molecola di ossido di zinco ogni 20 molecole di ossido di rame, e calcinando la miscela di carbonati basici a 300°C. in modo da trasformarli in ossidi.

Come sale neutro accenniamo all'impiego come promotori di sali insolubili di metalli alcalinoterrosi in proporzioni dell'1-2% rispetto all'ossido di rame usato come catalizzatore.

Per dimostrare la maggiore efficacia dei catalizzatori ora proposti rispetto a quelli noti dalla letteratura diamo alcuni esempi di idrogenazioni effettuate a temperatura costante in autoclavi a scosse.

Nella idrogenazione dell'acido oleico libero operando a 280°C in presenza di 7,5 grammi molecole di idrogeno ogni grammo molecola di acido, si ottiene usando un catalizzatore al cromito di rame, in 40 minuti, un prodotto con indice di acidità praticamente nullo ma avente un numero di saponificazione del 30% corrispondente ad una resa in alcole libero di 70%.

Operando invece in identiche condizioni con un catalizzatore esente di cromo e contenente 5% di ossido di zinco e 95% di ossido di rame si ottiene dopo lo stesso tempo di reazione, un prodotto avente indice di acidità e indice di saponificazione praticamente nulli ed esente da idrocarburi, quindi con una resa in alcole superiore praticamente quantitativa.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la idrogenazione completa di acidi grassi liberi saturi o non saturi ad alcoli con catalizzatori a base di ossido di rame, caratterizzato dal fatto che si esclude nella preparazione dei catalizzatori l'impiego, sia pure in piccole quantità come promotori, di ossidi od idrossidi o composti idrolizzabili di metalli a valenza uguale o superiore a tre, e che i catalizzatori contengono come promotori solo delle sostanze che non hanno alcuna attività nella reazione di eterificazione degli acidi con gli alcoli grassi.

2. Procedimento come in 1, caratterizzato dal fatto che i catalizzatori a base di ossido di rame contengono come promotori, ossidi difficilmente riducibili di metalli bivalenti a diametro atomico compresi tra 1,50 ed 1,80 decimilionesimi di millimetro.

3. Procedimento come in 2, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore contiene ossido di rame stabilizzato da piccole quantità di ossido di zinco e viene ottenuto precipitando contemporaneamente i carbonati basici od altri sali insolubili di rame e di zinco (con esclusione dei cromati e di altri sali di ossidi a valenza superiore a tre) da soluzioni dei loro sali e calcinando il precipitato alla minima temperatura necessaria per trasformare i carbonati basici o gli altri sali precipitati in ossidi.