

Giulio Natta a Milano

*Ddp: 27 marzo 1947; Dcs: 10 aprile 1948*

**Procedimento per la purificazione di miscele contenenti olefine dalle  
diolefine in esse contenute per idrogenazione selettiva**

Le olefine ottenute con alcuni processi sono spesso impure per quantitativi, talvolta rilevanti, di diolefine. In particolare le frazioni di olefine a quattro o cinque atomi di carbonio ottenute per cracking di idrocarburi presentano sempre un certo tenore di diolefine.

La presenza di tale impurezza è però dannosa per la maggior parte delle successive applicazioni delle olefine. Così ad esempio se le olefine sono impiegate per la preparazione di alcoli, per trattamento con acido solforico concentrato e successiva idrolisi dei solfati alchilici prodotti, le diolefine presenti subiscono per effetto dell'acido solforico una polimerizzazione, ed inquinano il catalizzatore abbassando la resa. Inoltre una parte delle olefine viene copolimerizzata con le diolefine, ciò che porta ad un ulteriore abbassamento di resa.

Inconvenienti talora anche più gravi si hanno nella polimerizzazione delle olefine per ottenere oli lubrificanti pregiati, con cloruro di alluminio, terre da sbianca od altri agenti condensanti. In presenza di diolefine si formano prodotti di copolimerizzazione tra diolefine ed olefine, spesso solidi, che alterano e peggiorano le proprietà dei lubrificanti. Se il tenore in diolefine risulta piuttosto elevato, si ottengono addirittura prodotti resinosi.

Tra i metodi impiegati per la depurazione delle olefine dalle diolefine alcuni prevedono di eseguire una preventiva copolimerizzazione delle olefine, ricuperando poi per distillazione la porzione di queste ultime rimasta intatta. Tale processo però porta evidentemente ad una perdita spesso non indifferente di materia prima.

Altri processi propongono il trattamento con alogenuri rameosi che fissano le diolefine formando prodotti di combinazione solidi. La facile ossidabilità dei sali rameosi e soprattutto l'impossibilità di impiegare nelle apparecchiature materiali ferrosi, che vengono fortemente intaccati dagli alogenuri di rame, rendono però di complicata realizzazione pratica questo processo.

Altri processi ancora propongono la separazione delle diolefine o per estrazione con solventi selettivi o per distillazione azeotropica per aggiunta di un terzo componente. Nei primi, oltre alle difficoltà di trovare solventi che posseggano le caratteristiche desiderate e consentano di ottenere un effetto quantitativo, si hanno forti consumi di energia termica per l'eliminazione del solvente impiegato. Nei secondi, invece, oltre pure ai consumi di energia termica necessari per la distillazione azeotropica, si incontrano difficoltà nella successiva separazione dei componenti della miscela azeotropica stessa.

Un processo che si presenta interessante è invece quello della idrogenazione selettiva delle diolefine ad olefine. Tale processo oltre a presentarsi come semplice e poco costoso, offre anche il vantaggio di poter trasformare le diolefine, che si dovrebbero eliminare, in olefine aumentando il titolo.

L'idrogenazione selettiva delle diolefine ad olefine con i comuni catalizzatori metallici non è però possibile perchè contemporaneamente le olefine, se pure in certi casi in misura minore, vengono idrogenate, cosicchè il prodotto finale contiene di solito un tenore in non saturi infe-

riore a quello di partenza. Buoni risultati si sono ottenuti, secondo le prove di Farmer (I. Chem. Soc. Londra, 1934, 1929) e di Du Pont (Comptes rendues, 205 805 1937) solo con catalizzatori a base di palladio; meno buoni con nichel di Raney. Tra di essi solo il primo ha dato rese veramente soddisfacenti, ma per il suo costo non è impiegabile in processi industriali.

Si è ora trovato che certi catalizzatori contenenti ossidi metallici finemente dispersi, già proposti per l'idrogenazione selettiva dell'acetilene ad etilene ed in generale dei legami tripli a legami doppi (brevetto italiano n. 409.012 del 26 gennaio 1945), hanno la proprietà di idrogenare selettivamente anche le diolefine ad olefine, senza trasformare queste ultime in prodotti saturi. Mentre però per l'idrogenazione selettiva dell'acetilene si possono impiegare anche catalizzatori contenenti ossidi di metalli di altri gruppi, nel caso invece della idrogenazione selettiva delle diolefine ad olefine si è trovato che risultano applicabili solo gli ossidi dei metalli del gruppo del ferro.

Come nel caso della idrogenazione dei composti acetilenici ad olefinici, sopra detta, così anche nel caso del presente ritrovato è necessario operare in condizioni tali che l'ossido metallico non venga ridotto a metallo durante l'idrogenazione delle diolefine: è necessario quindi applicare tutte le precauzioni e le avvertenze descritte nel brevetto suddetto, atte ad impedire tale riduzione del catalizzatore. In particolare occorre operare a temperatura non troppo alta e conviene usare l'ossido metallico in forma molto dispersa in soluzione solida o combinato con altri ossidi.

Per gli stessi motivi è utile operare in modo da evitare forti aumenti di temperatura durante la catalisi, ciò che può essere ottenuto diluendo i gas reagenti con gas inerti (azoto, vapor di acqua) od in generale operare in presenza di piccole percentuali di diolefina. Si è però trovato che anche con percentuali elevate di quest'ultima, se l'operazione è condotta in condizioni di isothermicità, si possono ottenere trasformazioni totali della diolefina nella olefina, senza praticamente che si formi del composto saturo.

*Esempio I.*

Una miscela di 4,450 litri di piperilene e 10.050 litri di pentene diluita con una quantità di idrogeno superiore a quanto occorre per la idrogenazione completa del piperilene, è fatta passare a pressione ordinaria ad una temperatura di 150° e con una portata spaziale di 130 volumi normali per volume di catalizzatore e per ora su un catalizzatore costituito da una miscela di cromiti di nichel e di zinco ottenuta per riduzione di una soluzione solida tra cro-

mato di nichel (tre parti) e cromato di zinco (una parte) supportata su caolino. Il gas dopo catalisi conteneva 14.030 litri di pentene, 0,770 litri di piperilene e nessuna traccia di pentano.

*Esempio II.*

Una miscela di 4.7 litri di butilene, 30.5 litri di butadiene e 34.3 litri di idrogeno veniva fatta passare a 170° alla stessa pressione e velocità spaziale e sullo stesso catalizzatore dell'esempio precedente. Dopo catalisi si sono ottenuti 35,2 litri di butilene e 3,8 litri di idrogeno, con assenza completa sia di butadiene che di butano.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per trasformare in fase gassosa composti organici contenenti due doppi legami coniugati in composti con un solo doppio legame mediante idrogenazione selettiva con idrogeno gassoso, caratterizzato dal fatto che si usano catalizzatori a base di ossidi metallici del gruppo del ferro, fortemente dispersi, in condizioni tali che non avvenga la riduzione dell'ossido a metallo.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che l'ossido metallico viene disperso in presenza di un altro ossido non riducibile e non avente proprietà idrogenanti nelle condizioni di impiego.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che l'ossido del metallo del gruppo del ferro è in soluzione solida con un ossido non riducibile nelle condizioni di impiego.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che l'ossido è combinato con un altro ossido non riducibile nelle condizioni di impiego.

5. Procedimento come i precedenti, caratterizzato dal fatto che come ossido di metallo del gruppo del ferro si impiega quello di nichelio.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che come catalizzatore si impiega del cromito di nichelio e zinco ottenuto per riduzione del cromato di nichelio e zinco ottenuto per coprecipitazione.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dall'impiego come catalizzatore del cromito di nichelio e zinco ottenuto per calcinazione dei cromati di nichelio, zinco ed ammonio ottenuti per precipitazione delle soluzioni di sali di nichelio e zinco con cromato di ammonio ammoniacale.

8. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che l'idrogenazione viene condotta in apparecchiature che consentono di asportare il calore di reazione e di evitare surriscaldamenti locali.

9. Procedimento per la purificazione dei gas

contenenti olefine ottenuti per piroscissione, caratterizzato dal fatto che le diolefine presenti negli stessi gas vengono trasformate in olefine

per idrogenazione selettiva con idrogeno gassoso in presenza dei catalizzatori indicati nelle precedenti rivendicazioni.