

5/128

PROF. ANTONIO NASINI PROF. GIULIO NATTA
DOTT. GIANFRANCO MATTEI
d e l R. P o l i t e c n i c o d i M i l a n o

S i n t e s i c a t a l i t i c a
d e l l e a m m i n e a l i f a t i c h e



SOCIETÀ ITALIANA PER IL PROGRESSO DELLE SCIENZE
ROMA **1940-XVIII**

S I P S

SOCIETÀ ITALIANA PER IL PROGRESSO DELLE SCIENZE

ROMA - PIAZZALE DELLE SCIENZE, 7: PALAZZO DEL CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

C O N S I G L I O D I P R E S I D E N Z A

Presidente: Ecc. sen. avv. Mariano d'Amelio - Vice-Presidenti: Ecc. prof. Dante de Blasi e l'Ecc. prof. G. Battista Bonino - Segretario Generale: prof. Lucio Silla - Vice-Segretari: ing. dott. Riccardo V. Ceccherini e prof. Pietro Teofilato - Amministratore: Ecc. dott. Vincenzo Azzolini - Economo-Cassiere: Comm. Giulio Rosai

C O M I T A T O S C I E N T I F I C O

Ecc. prof. Giacomo Acerbo - prof. Emilio Albertario - prof. Giuseppe Amantea - Ecc. dott. Antonio Azara - prof. Gino Bergami - prof. Angelo Bianchi - Ecc. prof. Giovanni Battista Bonino - Ecc. prof. Giuseppe Bottai - Ecc. prof. Filippo Bottazzi - prof. Evaristo Breccia - prof. Livio Cambi - prof. Giovanni Cicconetti - prof. Annibale Comessatti - prof. Aristide Giannelli - Ecc. sen. prof. Pier Silverio Leicht - Ecc. prof. Antonino Lo Surdo - prof. Domenico Marotta - sen. prof. Paolo Medolaghi - Ecc. prof. Francesco Orestano - Cons. Naz. prof. Biagio Pace - Ecc. prof. Raffaele Paolucci - prof. Giuseppe Papi - Ecc. prof. Raffaele Pettazzoni - prof. Umberto Pierantoni - prof. Gaetano Pietra - prof. ing. Enrico Pistolesi - prof. Alfredo Pochettino - Ecc. gen. Pietro Maravigna - prof. Giulio Cesare Pupilli - Ecc. prof. ing. Umberto Puppini - prof. Franco Rasetti - Ecc. prof. Salvatore Riccobono - prof. Nicola Terzaghi - prof. Antonio Renato Toniolo - prof. Leonida Tonelli - prof. Guido Vernoni - prof. Sabato Visco.

COMITATO DI DIREZIONE DELLE PUBBLICAZIONI

prof. Lucio Silla - ing. dott. Riccardo V. Ceccherini - prof. Pietro Teofilato

La responsabilità scientifica dei lavori pubblicati negli « ATTI DELLA S. I. P. S. » spetta esclusivamente ai rispettivi Autori. - La riproduzione dei lavori pubblicati deve essere, volta per volta, autorizzata dalla Direzione e comunque potrà effettuarsi soltanto a condizione che se ne citi la fonte.

PROF. ANTONIO NASINI PROF. GIULIO NATTA
DOTT. GIANFRANCO MATTEI
d e l R . P o l i t e c n i c o d i M i l a n o

S i n t e s i c a t a l i t i c a
d e l l e a m m i n e a l i f a t i c h e



SOCIETÀ ITALIANA PER IL PROGRESSO DELLE SCIENZE
ROMA **1940-XVIII**

SOCIETÀ ITALIANA PER IL PROGRESSO DELLE SCIENZE
Anno 101° della 1ª Riunione degli Scienziati Italiani

**Estratto dal volume 3° delle «Relazioni» della XXVIII Riunione
della S. I. P. S. (Pisa, 11-15 Ottobre 1939-XVII)**

STAMPATO A TIVOLI NELLO STABILIMENTO DI ARTI GRAFICHE DI ALDO CHICCA

Sintesi catalitica delle ammine alifatiche

Prof. ANTONIO NASINI

Prof. GIULIO NATTA

Dott. GIANFRANCO MATTEI

del R. Politecnico di Milano

Sommario: *Premessa — Applicazioni tecniche delle ammine — Importanza delle diammine per la produzione di tessili artificiali — Termodinamica delle ammonolisi catalitiche — Risultati sperimentali di ammonolisi catalitiche — Amminazione catalitica delle olefine.*

Premessa.

Le nuove, recenti applicazioni delle ammine alifatiche ed il loro impiego come prodotti intermedi per ulteriori sintesi, rende oggi di attualità il problema della loro produzione per via sintetica da ammoniaca ed idrocarburi od alcoli.

Tra le recenti applicazioni tecniche vogliamo accennare per prime, per la loro peculiarità, a quelle derivanti dal potere protettivo delle ammine sui metalli contro la corrosione. L'ipotesi, ormai da tutti accettata, che si tratti di strati monomolecolari di questi agenti protettori sulla superficie del metallo, ha portato a prevedere teoricamente l'efficacia dei vari tipi di molecole. Queste devono dare ioni positivi di lunghezza sufficiente a formare uno strato abbastanza spesso. La superficie metallica è carica negativamente, rispetto alla soluzione, ed attrae gli ioni positivi protettori dell'ammina, i quali si depositano in strato monomolecolare e impediscono agli ioni idrogeno dell'acido di venire a scaricarsi e continuare così il processo di corrosione. Ciò corrisponde praticamente ad una riduzione del potenziale all'elettrodo (1). È stato sperimentalmente provato che grande influenza, oltre che la lunghezza, ha la sezione della catena e la sua capacità di stare in posizione inclinata per l'azione di particolari gruppi funzionali (1).

Applicazioni tecniche delle ammine.

Altre applicazioni delle ammine sono dovute alle loro proprietà solventi. È stato osservato (2) che nessuna classe di composti ha proprietà solventi così energiche e generali come quella delle ammine. Servono

egregiamente, tra l'altro, per sciogliere sostanze a carattere acido anche debolissimo come caseina, acido salicilico, lacche, teofillina, acido fluosilicico, ecc. Sotto questo punto di vista, anche nel campo dei coloranti il loro impiego è già in atto. Naturalmente date queste proprietà, è stata considerata la opportunità di preparare dei saponi (3) che aggiungono alla particolare facilità di preparazione, una alcalinità tampone, un alto potere emulsivo e solubilità negli olj. *

Nei problemi di purificazione di gas e di raffinazione di olj la loro importanza non è minore. La capacità di combinarsi con prodotti aldeidici, solforati, acidi, le ha rese proficue nella deacidificazione degli olj e nella purificazione di certi solventi. Sono impiegate per la stabilizzazione di gasoline e olj lubrificanti contenenti composti solforati, specie per ciò che riguarda il colore (4) (5).

Una applicazione assai importante è quella per l'eliminazione e recupero di acidi o anidridi gassose. Soluzioni in acqua di ammine o più particolarmente di ammino-alcooli e diammino-alcooli, assorbono a freddo e già a pressione ordinaria l'anidride carbonica e l'idrogeno solforato con grande rapidità e li cedono quando vengano scaldate o portate a pressione ridotta (6).

Si può quindi realizzare, come si effettua largamente nell'industria, un processo continuo basato sull'impiego di due torri, una di assorbimento nella quale avviene il lavaggio dei gas e l'altra di rigenerazione della soluzione e recupero dei gas assorbiti; il tutto integrato da sistema di circolazione dei liquidi e da scambiatori di calore. In quanto alla capacità di simili impianti, basterà notare che con due torri di 15 metri di altezza e 1,80 di diametro si sono potuti trattare giornalmente 600.000 metri cubi di gas, riducendo la CO_2 dal 18 al 0,5%. Sono state sperimentate ammine primarie, secondarie, terziarie, alcanolammine ed anche sali di ammino acidi. Particolarmente usati sono la cosiddetta « Tetrammina » (miscela di dietilentriammina e trietilentetrammina) (7) la trietanolammina e l'amminopropionato sodico.

Importanza delle diammine per la produzione di tessuti artificiali.

Incominciando dal 1932 si è sviluppata una nuova applicazione delle ammine, di grande importanza, che riguarda la produzione di alti polimeri contenenti azoto, adatti alla filatura. Quando si sottoponga ad un processo di polimerizzazione, ottenuta in genere con un prolungato riscaldamento sotto atmosfera di gas inerte e con opportuni acceleranti, un ammino acido oppure una diammina ed un diacido organico si ottengono appunto sostanze che, contenendo il legame ammidico, presen-

tano delle analogie con la seta naturale e la lana, per ciò che riguarda resistenza, coibenza termica, attitudine alla tintura, ecc.

Le diammine e i diacidi alifatici a più di quattro atomi di C costituiscono una classe privilegiata di questi composti adatti a dare polimeri per la filatura. Certamente la produzione delle diammine non è per ora molto economica e le vie possibili sono le seguenti :

- a) L'ammonolisi dei composti dialogenati ;
- b) La riduzione, per idrogenazione catalitica, dei dinitrili ;
- c) La riduzione delle diammidi ;
- d) L'ammonolisi catalitica.

Nel primo caso occorre avere i composti alogenati disostituiti, come il dicloro butano o il dicloro pentano normali, rispettivamente 1-4 e 1-5. Per avere questi composti si possono usare le miscele che si ottengono per alogenazione catalitica degli idrocarburi intermedi, ciò che richiede una apparecchiatura non indifferente. Rimane in ogni modo la separazione dei composti puri dalla miscela che contiene quasi tutti gli isomeri possibili, assai simili in tutte le loro proprietà fisiche e chimiche.

Dai composti alogenati è poi relativamente semplice passare alle diammine per azione diretta dell'ammoniaca : in questo processo uno dei punti che presenta difficoltà è la separazione della base libera anidra dal cloridrato, in quanto non è possibile ottenere la distillazione secca su soda polverizzata con buoni rendimenti (si formano facilmente le basi cicliche corrispondenti), e d'altra parte, se si lavora in soluzione acquosa è pure difficile la rettificazione per distillazione o la estrazione della diammina.

Il secondo procedimento, cioè quello della idrogenazione dei dinitrili, è oggetto di numerosi brevetti apparsi nel 1939 (8). La reazione viene, in generale, fatta procedere in presenza di un eccesso di ammoniaca, ed alle temperature più basse possibili (tra 80° e 150°) sempre per evitare la facile formazione di basi eterocicliche. Per ottenere i dinitrili viene seguita quasi esclusivamente la strada della disidratazione dei diacidi. I procedimenti sono essenzialmente due : disidratazione dei sali di ammonio dei diacidi allo stato liquido in corrente di ammoniaca (temp. tra 200° e 300°) con l'impiego di catalizzatori a base di anidridi dei metalli del V e VI gruppo del sistema periodico (come il molibdato di ammonio) o di veri disidratanti quali anidride acetica ecc.

Il secondo procedimento consiste nel far passare i vapori dell'acido o dell'ammide, miscelati con ammoniaca o gas inerti, su di un catalizzatore disidratante (quale allumina, fosfato di Al, ecc.) a temperatura tra 350° e 500° (9). Se l'acido ha piccole tensioni di vapore si possono usare i suoi esteri.

Il terzo metodo, cioè quello dell'idrogenazione delle diammidi, è pa-

rallelo a quello descritto precedentemente, in quanto le ammidi rappresentano lo stadio intermedio della preparazione dei nitrili. Sembra però che l'idrogenazione di questi composti porti molto più facilmente alla formazione dei composti eterociclici corrispondenti, per la più alta temperatura richiesta dall'idrogenazione (10).

Termodinamica delle ammonolisi catalitiche.

L'ammonolisi catalitica degli alcoli è già stata oggetto di poche pubblicazioni scientifiche e di molti brevetti, mentre quella dei glicoli non era, a quanto ci consta, mai stata affrontata.

In questa nota sono riportati alcuni dei risultati da noi ottenuti nelle ricerche preliminari di ammonolisi degli alcoli e di addizione di ammoniaca ad idrocarburi non saturi.

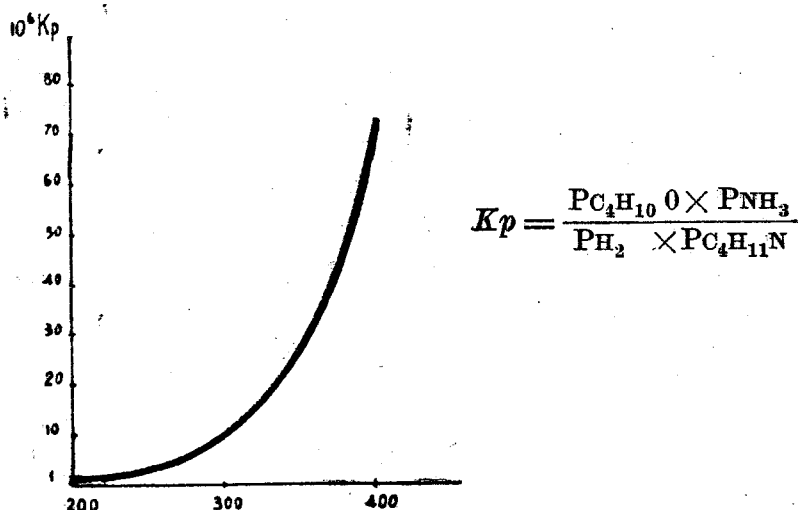


Fig. 1. — Butanolo + $\text{NH}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{Butilammina} + 12400 \text{ cal. (a } 20^\circ\text{)}$.

Dal lato termodinamico la reazione di ammonolisi degli alcoli risulta possibile già a temperature relativamente non molto alte. Ripor-tiamo qui l'andamento approssimativo della costante di equilibrio di alcune reazioni in funzione della temperatura. Il calcolo è stato da noi eseguito basandosi sui calori di formazione dei vari composti, calcolati in base ai calori di combustione riportati dalle « Critical Tables » e dalle tabelle del LANDOLT. Per alcuni calori di vaporizzazione non misurati ci siamo basati sulle equazioni di CLAPEYRON e di TROUTON.

Nell'applicare la formula approssimata di NERNST sono state introdotte le seguenti costanti chimiche convenzionali: Glicol etilenico 3; butanolo 3; butilene 3; NH_3 3,3; H_2O 3,6.

Dall'esame delle costanti di equilibrio risulta possibile l'ammina-

zione degli alcoli entro larghi intervalli di temperatura, mentre quella dei glicoli è favorita dalle alte temperature alle quali la reazione è ci-

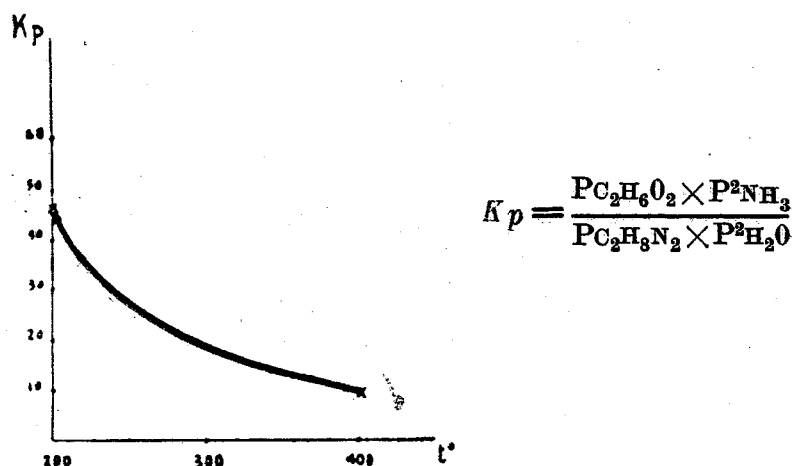


Fig. 2. — Etilenglicol + 2NH₃ = Etilendiammina + 2H₂O — 4930 cal. (a 20°).

neticamente sfavorita, per la possibilità delle reazioni monomolecolari di disidratazione intramolecolare e isomerizzazione ad aldeidi. Nel caso-

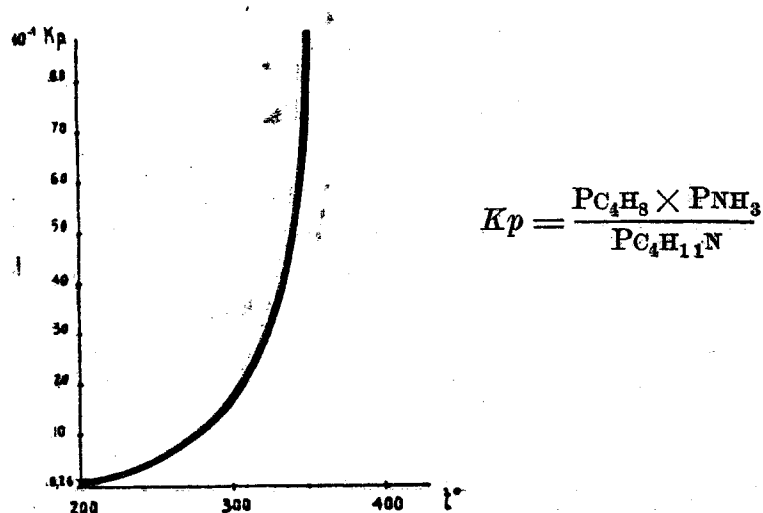


Fig. 3. — Butilene + NH₃ = Butilammina + 20680 cal. (a 20°).

della amminazione delle olefine le condizioni migliori dal lato termodinamico sono a basse temperature (minori di 400°), alle quali le velocità di reazione sui catalizzatori finora sperimentati sono molto piccole.

Risultati sperimentali di ammonolisi catalitica.

I primi a studiare la reazione fra alcool e ammoniaca, cataliticamente, furono SABATIER e MAILHE (11). Facendo passare vapori di al-

cool e ammoniacca su di un catalizzatore disidratante (ossidi di *Al*, *Th*, *Ti*, fosfato di *Al* e fosfato biammonico) a temperatura variabile tra 250° e 350°, si ottiene una miscela delle tre ammine, e come sottoprodotti si formano nitrili, eteri ed idrocarburi non saturi, se si parte da alcoli superiori al metilico. Si è cercato di ovviare a questo ultimo grave inconveniente sia influenzando con la pressione, sia usando catalizzatori a carattere piuttosto deidrogenante (12). Usando miscele di ossidi di *Al* e *Cr* in varie proporzioni, sia sotto forma di aerogeli che di Xerogeli, si è giunti a forti rendimenti con relativamente piccole quantità di sottoprodotti, abbastanza ricchi, come nitrili (che idrogenati possono dare nuovamente ammine).

Altri (13) invece ha usato in un primo stadio un catalizzatore nettamente deidrogenante, operando a temperatura alta, per ottenere il nitrile e poi uno idrogenante, operando a temperatura bassa per ridurre quest'ultimo ad ammina.

Noi abbiamo effettuato una serie di esperienze per determinare le migliori condizioni per ottenere buone rese in ammine.

Per impedire la formazione di olefine, che sempre accompagna la ammonolisi, abbiamo provato a far avvenire la reazione in presenza di una certa quantità di acqua, che dovrebbe, per reazione di massa, opporsi alla formazione di olefine. Mentre si è avuta una diminuzione delle ammine di circa la metà, la formazione di idrocarburi non saturi si è ridotta ad un decimo, rispetto alla reazione effettuata nelle medesime condizioni in assenza di acqua.

Per ciò che riguarda l'effetto della pressione abbiamo condotto esperienze a 1, a 100, ed a 200 atm. Le perdite, per formazione di butilene, (ci servivamo di butanolo come prodotto di partenza) sono diminuite rispettivamente dal 67 al 10 ed al 4%. Vi è stato invece un aumento di idrocarburi saturi a catena corta. Si è manifestata quindi una certa capacità idrogenante dell'allumina per le pressioni più alte, capacità quasi sconosciuta per questa reazione a pressione ordinaria. Le proporzioni rispettive di ammina primaria, secondaria e terziaria non sono state variate dalla pressione.

Per ottenere direttamente ammina primaria conviene usare un eccesso di ammoniacca, ad esempio corrispondente ad un rapporto ammoniacca/alcool di 3 oppure 4. Bisogna però notare che vi sono processi che usano ammoniacca in difetto: per es. 1/3 dell'alcool, ottenendo quasi completamente ammina terziaria e un po' di secondaria. In tal caso, se si vogliono poi ottenere le ammine primarie e secondarie si fanno ricircolare le basi in miscela fra di loro o con altra ammoniacca, evitando così il recupero, abbastanza costoso, di un eccesso di ammoniacca (14) (15).

Amminazione catalitica delle olefine.

Altri prodotti suscettibili di ammonolisi sono: aldeidi, chetoni, ossidi; ma per ora il loro impiego è limitato.

Una via molto promettente per la economicità dei prodotti di partenza, è la condensazione di idrocarburi a doppio legame con ammoniacca, di cui abbiamo mostrato la possibilità termodinamica. Le prove da noi eseguite su catalizzatori al *Ni*, *Cu*, *Mo* (metalli ridotti, sali e ossidi) con pressioni di 200 e 400 atm. hanno dato solo piccole rese di nitrili. Evidentemente sui catalizzatori sperimentati la velocità di reazione a 200° e 300° è troppo piccola ed inoltre essi hanno qualità deidrogenanti troppo spiccate: non è escluso che si possano trovare catalizzatori migliori e più adatti. Pare che altri (16) siano arrivati ad ottenere, sempre con questo metodo, ma su solfato di *Zn*, buone rese in nitrili.

Dato l'interesse che questo problema presenta sotto svariati punti di vista, sia scientifici che tecnici, abbiamo intrapreso questa ricerca, che intendiamo proseguire, incoraggiati anche dalla constatazione del ristretto numero di lavori scientifici sinora pubblicati su questo argomento.

NOTE BIBLIOGRAFICHE

- (1) C. A. MANN, « Ind. Eng. Chem », 28, 159, (1936).
- (2) F. W. BERGSTROM, « Ind. Eng. Chem », 24, 57, (1932).
- (3) R. B. TRUSLER, « Oil & Fat. Ind. », 5, 338, (1928).
- (4) G. SEGUY, « U.S.P. », 1936.228, 1-1-1935.
- (5) L. V. SERG, « Ind. Eng. Chem », 27, 156, (1935).
- (6) GREGORY & SCHARMANN, « Ind. Eng. Chem », 29, 515, (1937).
- (7) HIRST e PINKEL, « Ind. Eng. Chem », 28, 1315 (1936).
- (8) DU PONT DE NEMOURS, « U.S.P. », 2.166.150 ; 2.166.151 ; 2.166.152 ; 2. 166.183 18-7-1939.
- (9) DU PONT DE NEMOURS, « Brev. Brit. », 494.236, 21-10-1938.
- (10) PADEN, « J.A.C.S. », 2487 (1936).
- (11) SABATIER e MAIHLE, « C. R. », 148, 898 (1909).
- (12) K. KEARBY S. S. KISTLER, « Ind. Eng. Chem », 30, 1082 (1938).
- (13) USINES DE MELLE, « Brev. Brit. », 456.652 (1937).
- (14) SWOLLEN e MARTIN, « U.S.P. », 1.926.691 (1933).
- (15) GROGGINS, « Ind. Eng. Chem », 29, 1353, (1937).
- (16) I. G. FARB., Ind. « Brev. Brit. », 283.163 (1928).

S I P S

INVIO DELLE PUBBLICAZIONI AI SOCI

Gli « ATTI », la rivista « SCIENZA E TECNICA », e gli eventuali supplementi, del valore complessivo di L. 160, sono inviati gratis ai Soci ordinari (quota annua: L. 30), ovvero ai Soci vitalizi ed ai Soci benemeriti che, una volta tanto, hanno pagato una quota di L. 600 o L. 1000 rispettivamente.

I nuovi Soci della S. I. P. S. non hanno diritto ai fascicoli arretrati, ma soltanto a quelli pubblicati — nell'anno in corso — in data posteriore al versamento della quota sociale. I Soci tempestivamente prenotati hanno diritto a ricevere le « RELAZIONI » integrali delle singole Riunioni sociali ad un prezzo eccezionale di favore, notevolmente inferiore al prezzo normale di vendita.

D I S G U I D I

I fascicoli, eventualmente smarriti, verranno rispediti a titolo gratuito, purché reclamati entro il mese successivo a quello della loro pubblicazione e sempre compatibilmente con la esistenza delle relative scorte. I reclami debbono essere sempre indirizzati alla:
« S. I. P. S. - SEZIONE RECLAMI - ROMA, PIAZZALE DELLE SCIENZE, 7 ».

C A M B I A M E N T O D I I N D I R I Z Z O

Dirigere le notificazioni di cambiamento d'indirizzo, accompagnate da L. 1 in francobolli, alla:
« S. I. P. S. - SEZIONE INDIRIZZARIO - ROMA, PIAZZALE DELLE SCIENZE, 7 ».

P A G A M E N T I

Tutti i pagamenti debbono essere effettuati mediante versamento nel C/C POSTALE N. 1/8410 (S. I. P. S.) - ROMA: PIAZZALE DELLE SCIENZE, 7 — A termine di Legge la ricevuta rilasciata dall'Ufficio postale, debitamente bollata e vistata, comprova il versamento fatto e quindi nessun'altra ricevuta viene rilasciata dalla Società se non appositamente richiesta con il versamento di L. 1 a titolo di rimborso spese.

S E R V I Z I O D I P U B B L I C I T À

Le richieste di Pubblicità debbono essere indirizzate esclusivamente alla
« S. I. P. S. - SEZIONE PUBBLICITA' - ROMA, PIAZZALE DELLE SCIENZE, 7 ».



◆ INCISIONE DI DUILIO CABELLOTTI A ROMA ◆