

5
147
GIULIO NATTA - ENRICO BEATI

CONFRONTO TRA I RISULTATI SPERIMENTALI
E LE PREVISIONI TERMODINAMICHE SULLA
IDROGENAZIONE DEGLI IDRATI DI CARBONIO
A BASSE TEMPERATURE

ESTRATTO DA "LA RICERCA SCIENTIFICA"

ANNO 14° - N. 1 - GENNAIO 1943-XXI, pag. 15

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE
ROMA

Riassunto: Vengono confrontati i risultati sperimentali della idrogenazione catalitica degli idrati di carbonio con i dati termodinamici delle variazioni di energia libera delle principali reazioni possibili, dimostrando la ragione della maggiore facilità di riduzione dei gruppi alcolici primari e la maggiore probabilità di rottura della catena in posizione 3.4.

L'idrogenazione degli idrati di carbonio sotto elevata pressione di idrogeno ed a temperature comprese tra i 100 ed i 200 °C è stata oggetto di nostre numerose ricerche. La parte sperimentale fa oggetto di nostre pubblicazioni a parte, nelle quali vengono esaminate in particolare le condizioni che consentono di ottenere elevate rese in glicerina ⁽¹⁾.

E' risultato da tali ricerche che con determinati catalizzatori (a base di rame) si ha quasi esclusivamente la rottura della catena di 6 atomi di carbonio in due molecole di 3 atomi con formazione di glicerina e di glicole propilenico in proporzioni variabili. Con altri catalizzatori (ad esempio a base di nichelio) si ha inoltre la rottura in molecole di 2 e 4 atomi di carbonio, con formazione di eritrite, glicole etilenico, metilglicerina, molto più raramente la rottura con formazione di molecole ad 1 e 5 atomi di carbonio. Per idrogenazioni prolungate si può giungere sino alla formazione di alcoli monovalenti.

Risulta interessante stabilire se la selettività dei catalizzatori a base di rame (in genere meno attivi di quelli a base di nichelio) è dovuta al fatto che essi promuovono soltanto la reazione termodinamicamente più favorita, oppure se tale selettività non ha alcuna giustificazione puramente termodinamica.

Uno studio termodinamico completo delle numerose reazioni parallele e consecutive non ci è stato possibile per mancanza di dati fisici ed in particolare dei calori specifici delle diverse specie molecolari reagenti. Ci siamo perciò limitati a confrontare i dati sperimentali con i valori dell'energia libera delle diverse reazioni calcolati alla temperatura di 298 °C assoluti.

Dato che in pratica si opera a temperatura relativamente bassa e ad alta pressione, e che le sostanze organiche esaminate si trovano tutte in tali condizioni allo stato condensato ed in soluzione, si può ritenere che i valori della energia libera alla temperatura in cui si effettua l'idrogenazione, non debbano scostarsi fortemente da quelli calcolati per la temperatura di 298 °C assoluti.

Adottiamo le notazioni di Parks e Huffmann (²), la variazione di energia libera essendo definita da

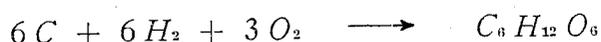
$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S$$

Per alcune specie molecolari, glucosio, alcune esiti, glicerina, glicole, ecc. sono già note le energie libere relative alla reazione di formazione degli elementi, per altre non sono ancora note. Per queste ultime, non disponendo di dati sperimentali diretti, le abbiamo calcolate in base alla variazione di energia libera che risulta dalla sostituzione di gruppi funzionali in composti di energia libera nota. Tale artificio non può portare naturalmente a valori precisi, non essendo prevedibile sempre la influenza dei gruppi vicini, ma cionondimeno sufficienti per il nostro scopo.

Esaminiamo ora singolarmente le reazioni:

1. - IDROGENAZIONE DELL'ESOSO AD ESITE

Per la formazione del glucosio dagli elementi secondo la reazione:



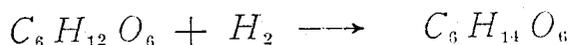
Parks e Huffmann hanno calcolato col terzo principio il valore:

$$\Delta F_{298}^0 = -215\,800 \text{ cal.}$$

Per le esiti è nota soltanto la energia libera di formazione della mannite e della dulcete che risultano rispettivamente $-222\,000$ per la mannite e $-223\,100$ per la dulcete. E' da ritenersi che il valore degli altri isomeri si scostino solo leggermente da quelli sopraindicati. Possiamo assumere perciò come energia libera media per le esiti il valore:

$$\Delta F_{298}^0 = -222\,600$$

Pertanto per la reazione di idrogenazione



otteniamo per la variazione di energia libera il valore:

$$\Delta F_{298}^0 = -222\,600 + 215\,800 = -6\,800 \text{ cal}$$

Tale valore corrisponde a quello noto di riduzione del gruppo aldeidico a gruppo alcolico nel caso della riduzione dell'aldeide acetica ad alcole etilico che è stato calcolato da Parks e Huffmann in $-7\,320$ cal. La variazione dell'energia libera di quest'ultima reazione diminuisce con la temperatura ed a 100°C (temperatura alla quale si effettua in pratica tale fase di idrogenazione) risulta $-5\,500$ cal per ridursi a $4\,100$ cal a 200°C . L'effetto della elevata pressione di idrogeno adottata nelle nostre condizioni sperimentali, agisce non solo aumentando la velocità di reazione, ma influisce sulle condizioni finali dell'equilibrio facilitando la reazione di riduzione.

2. - IDROGENAZIONE DELL'ALCOLE ESAVALENTE

Nell'idrogenazione delle esiti dobbiamo tener conto di due reazioni possibili:

a) Idrogenazione di uno o più gruppi ossidrilici senza rottura della catena.

b) Rottura della catena dell'esite senza eliminazione di ossigeno.

Non essendo nota l'energia libera dei diversi poliosi che si possono formare dalla idrogenazione della sorbite, li abbiamo calcolati in base alle variazioni di energia libera sostituendo l'idrogeno con gruppi ossidrilici in composti, di affinità nota.

Parks e Huffmann avevano calcolato una variazione di energia libera di 34 000 cal nel caso dell'introduzione di un ossidrile primario e di 37 000 calorie nel caso di un ossidrile secondario.

Dal confronto dell'energia libera nota di alcuni alcoli monovalenti e polivalenti, a più di due atomi di carbonio nella catena, noi siamo stati indotti ad adottare valori leggermente più alti e precisamente:

per la sostituzione di un idrogeno:

- a) con un ossidrile primario $\Delta F = -34\ 500$
 b) con un ossidrile secondario $\Delta F = -37\ 500$

In base a tali dati ed alle energie libere determinate da Parks e Huffmann per gli alcoli propilici, butilico normale, amilico normale ed esilico normale, abbiamo dedotti i seguenti valori:

TABELLA I

	Valori calcolati	Valori sperimentali
Glicole etilenico	— 77 000	— 80 200
Glicole propilenico (1.3)	— 75 400	—
Glicole propilenico (1.2)	— 78 600	—
Glicerina	— 112 800	— 113 600
Eritrite	— 149 900	— 149 400
n. Metilglicerina	— 115 000	—
Butantriolo (1.2.4)	— 113 000	—
Pentite	— 186 100	—
n. Metileritrite	— 151 600	—
Pentantetrolo (1.2.4.5.)	— 148 600	—
Esiti { Mannite	— 222 600	— 222 200
Dulcite	—	— 223 100
n. Metilpentite	— 188 100	—
Esanpentolo (1.x.y.z.6.)	— 191 000	—

I valori calcolati corrispondono con un errore non superiore alle — 500 calorie a quelli sperimentali per l'eritrite e le esiti.

Per queste ultime, come abbiamo già visto, il valore calcolato coincide con la media di quelli determinati per la mannite e la dulcite.

Solo per il glicole etilenico i valori calcolati sia partendo dall'etano (— 77 200) che dall'alcool etilico (— 75 000) risultano più bassi del valore dato da Parks e Huffmann (— 80 200).

Tale valore si scosta anche da quello calcolato per interpolazione della serie degli alcoli: metanolo, glicol etilenico, glicerina, eritrite, esite, per cui risulterebbe — 77 000 calorie.

Tale anomalia si deve attribuire all'associazione delle molecole del glicole etilenico allo stato liquido che è denotato anche dall'elevato calore di evaporazione. Siccome però le nostre prove di idrogenazione sono effettuate in soluzione acquosa od in condizioni per le quali la concentrazione del glicol etilenico nei prodotti di reazione risulta piccola, riteniamo, tenuto conto della elevata costante dielettrica dell'acqua, di ottenere dei dati comparativi più attendibili adottando nei nostri calcoli, per tale prodotto, una energia libera di — 77 000 calorie.

Per quanto riguarda gli altri polialcoli abbiamo adottato nei nostri calcoli per la glicerina e l'eritrite i valori sperimentali noti, per l'esiti il valore calcolato — 222 600 (corrispondente alla media di quelli sperimentali per la mannite e dulcite), per tutti gli altri polialcoli i valori calcolati, indicati nella tabella.

Siamo così in possesso di tutti i dati per calcolare l'energia libera delle diverse reazioni che interessano l'idrogenazione del glucosio.

Per riduzione di un gruppo alcolico dell'esite si ha nel caso della formazione di metilpentite per riduzione di un gruppo primario:

$$\Delta F_{298}^0 = -188.100 - 56.560 + 222.600 = -22.060,$$

e nel caso della riduzione di un gruppo alcolico secondario:

$$\Delta F_{298}^0 = -19.560$$

Risulta da questi dati favorita la riduzione del gruppo alcolico terminale, la quale inoltre verosimilmente è anche resa più probabile per ragioni steriche.

Infatti, in pratica, anche per gli alcoli polivalenti a minor numero di atomi di carbonio, si osserva che l'idrogenazione avviene preferibilmente nei gruppi terminali. Per l'idrogenazione ad esempio della glicerina, si ottiene glicol propilenico 1.2 e per idrogenazione più profonda alcole isopropilico, mentre non si osserva formazione di alcole propilico normale.

Raccogliamo in una tabella i dati relativi alla rottura della catena di atomi di carbonio per idrogenazione senza eliminazione di ossigeno.

TABELLA II

N.	Reazioni di idrogenazione	VF
1	Glucosio → alcole esavalente	— 6 800
2	Esite → 2 glicerina	— 4 600
3	Esite → eritrite + glicol etilenico	— 3 800
4	Esite → metanolo + pentite	— 3 460
5	Metilpentite → glicerina + glicole propilenico (1.2)	— 4 100
6	Metilpentite → Metilglicerina + glicole etilenico	— 3 900
7	Metilpentite → pentite + metano	— 10 300
8	Metilpentite → metileritrite + alcole metilico	— 2 460
9	Pentite → glicol etilenico + glicerina	— 4 500
10	Pentite → eritrite + metanolo	— 3 260
11	Metileritrite → glicol etilenico + glicole propilenico (1.2)	— 4 000
12	Metileritrite → alcole etilico + glicerina	— 2 800
13	Metileritrite → alcole metilico + metilglicerina	— 3 360
14	Metileritrite → eritrite + metano	— 10 100
15	Eritrite → 2 etilenglicole	— 4 600
16	Eritrite → glicerina + metanolo	— 3 560
17	Metilglicerina → alcole etilico + glicole	— 2 200
18	Metilglicerina → alcole metilico + propilenglicole (1.2)	— 3 560
19	Metilglicerina → glicerina + metano	— 10 900
20	Glicerina → glicol etilenico + metanolo	— 3 360
21	Glicol etilenico → 2 Metanolo	+ 2 920

Il maggior valore della variazione di energia libera per la rottura della catena di 6 atomi di carbonio in molecole di 3 atomi di carbonio, giustifica la maggior frequenza di tale rottura rispetto a quelle che portano a formazione di catene di 1, 2 e 4 atomi di carbonio.

Gli alcoli polivalenti aventi un numero di ossidrili eguali al numero di atomi di carbonio si comportano nell'idrogenazione che porta a rottura della

catena in modo diverso dei corrispondenti idrocarburi per i quali invece la rottura della catena con formazione di una molecola di $n-1$ atomi di carbonio è più favorita.

Solo per i derivati 1 — metilici degli alcoli polivalenti (metilpentite, metileritrite, metilglicerina) la rottura della catena con formazione di metano e di alcoli polivalenti ad $(n-1)$ atomi di carbonio risulta termodinamicamente molto favorita e nel confronto con le altre reazioni considerate soprattutto a bassa pressione risultando una variazione di energia libera di oltre — 10 000 calorie. Sulle reazioni che portano a formazione di metano la pressione non ha alcun effetto sull'equilibrio poichè non si ha variazione del numero di molecole gassose. Invece l'alta pressione favorisce quelle reazioni che portano a formazione di molecole condensate e questo spiega come ad alta pressione si abbia solo una relativamente piccola formazione di metano. Inoltre deve avere una notevole importanza la natura del catalizzatore e, dal punto di vista di evitare la formazione di metano, risulta favorevole l'impiego di catalizzatori a base di rame.

TABELLA III

N.	Reazioni di idrogenazione	F
1	Esite \rightarrow metilpentite + H_2O	— 22 060
2	Pentite \rightarrow metileritrite + H_2O	— 22 060
3	Eritrite \rightarrow metilglicerina + H_2O	— 22 160
4	Eritrite butantriolo (1.2.4) + H_2O	— 19 160
5	Glicerina \rightarrow glicole propilenico (1.2) + H_2O	— 21 560
6	Glicerina \rightarrow glicole propilenico (1.3) + H_2O	— 18 160
7	Glicole propilenico alcole propilico n. + H_2O	— 17 860
8	Glicole propilenico \rightarrow alcole propilico sec. + H_2O	— 21 960
9	Glicole etilenico \rightarrow alcole etilico + H_2O	— 16 760

Termodinamicamente risulta molto più favorita la idrogenazione del gruppo metilolico a metilico. La idrogenazione del gruppo alcolico secondario risulta un poco meno favorita, in accordo coi dati sperimentali.

Nella tabella III sono riportate le variazioni di energia libera relativa alla idrogenazione dei polialcoli con eliminazione di acqua, senza variazione della lunghezza della catena.

CONFRONTO DEI DATI TERMODINAMICI CON I RISULTATI SPERIMENTALI

Disponendo di un notevole numero di dati sperimentali, relativi a prove di idrogenazione da noi eseguite su glucosio, xilosio, esite, pentite, glicerina, ed altri prodotti intermedi di idrogenazione, è risultato interessante confrontarli con i dati termodinamici relativi alle singole reazioni.

Sperimentalmente si era trovato con catalizzatori a base di rame, che la reazione di idrogenazione dell'esite a temperature basse può fornire assai elevate rese in glicerina, purchè la idrogenazione non venga prolungata oltre ad una parziale trasformazione della esite.

Contemporaneamente, in particolare operando a temperatura più alta e per idrogenazione più prolungata, si formano notevoli quantità di glicole propilenico. Glicole propilenico si ottiene anche per idrogenazione nelle stesse condizioni della glicerina pura.

Con catalizzatori a base di nichelio si ha inoltre la formazione di glicoli etilenico, di eritriti e dei suoi prodotti ulteriori di idrogenazione come la metilglicerina (vedi tabella IV).

TABELLA IV

Rese pratiche di idrogenazione degli idrati di carbonio.

PRODOTTO IDROGENATO	Temperatura	Durata	Catalizzatori	Prodotti della idrogenazione					
				Esiti e polialcoli non distillabili	Glicerina	Metilglicerina	Propilenglicole	Glicole etilenico	Alcoli monovalenti
Glucosio	235	3	<i>Cu-Cr</i>	60	19	—	14	—	—
	230	22	»	40	20	—	25	—	—
	250	5	»	36	21	—	29	—	—
	265	5	»	18	13	—	52	—	—
	270	2	»	16	6	—	60	—	—
	270	5	»	7	6	—	71	—	—
Esiti delle precedenti operazioni	270	5	»	23,5	30	—	25	—	—
Amido	250	6	»	55	2	—	30	—	—
Saccarosio	270	5	»	39	23	—	27	—	—
	260	5	»	16	20	—	44	—	—
	270	7	»	7,5	14	—	54	—	—
Glucosio	240	3	<i>Ni-Cu</i>	25 ÷ 40	18 ÷ 22	9 ÷ 11	5 ÷ 10	9 ÷ 11	3 ÷ 5

Per idrogenazione molto prolungata si ottengono anche alcoli secondari ed in particolare alcole isopropilico secondario oltre ad alcole etilico e piccole quantità di metanolo.

TABELLA V

Alcoli	Percentuali relative
Metilico	14,2
Etilico	30,2
Isopropilico	10,7
Butilico sec.	14,9
Dietilcarbinolo	6,9
Amilico sec	9,9

Sebbene le reazioni di idrogenazione con eliminazione di acqua siano termodinamicamente più favorite, risulta possibile operando a temperatura bassa di far prevalere quella di rottura della molecola a 6 atomi di carbonio. Abbiamo visto però che la rottura con formazione di due catene a tre atomi di carbonio cadauna, che sperimentalmente è la più frequente, risulta anche termodinamicamente più favorita.

Anche termodinamicamente si spiega la prevalenza di alcoli secondari tra i prodotti di idrogenazione più profonda. Infatti le reazioni che portano a formazione di alcoli secondari presentano una maggiore variazione di energia libera di 3000 calorie rispetto a quelle analoghe che portano a formazione degli alcoli isomeri primari.

Per la stessa ragione non si è osservato mai formazione di glicole propileno 1.3 mentre è presente in quantità notevole quello 1.2.

La formazione di glicole propilenico può avvenire tanto per idrogenazione della glicerina che della metilpentite. E' molto poco probabile che si formino degli alcoli pentavalenti a 6 atomi di carbonio diversi dalla metilpentite non soltanto per ragioni termodinamiche, ma anche perchè per gli omologhi più bassi non si sono trovati sperimentalmente gli isomeri della metilglicerina e del glicol propilenico con due gruppi ossidrilici primari.

Per quanto riguarda la idrogenazione con eliminazione di molecole di acqua si osserva che essa è termodinamicamente molto più favorita della idrogenazione con semplice rottura della catena.

I valori della variazione dell'energia libera nella idrogenazione con eliminazione di acqua sono talmente grandi che non si può attribuire grande importanza all'azione di massa nelle condizioni sperimentali dovuta al fatto che si è spesso operato in soluzione acquosa. Anche operando in soluzione alcolica si è potuto ottenere la rottura della catena talvolta con prevalenza sulla idrogenazione del gruppo ossidrilico.

La possibilità di far prevalere la prima reazione sulla seconda è dovuta solo all'impiego di adatti catalizzatori, i quali possono per la loro selettività indirizzare la reazione in un senso determinato.

I catalizzatori a base di rame sono più selettivi di quelli a base di nichelio per quanto riguarda la posizione della rottura della catena, ottenendosi solo glicerina e glicole propilenico e non glicole etilenico e metilglicerina, che si ottengono insieme ai precedenti con catalizzatori a base di nichelio.

La selettività di un catalizzatore ha importanza nel senso di promuovere un tipo piuttosto che un altro di reazione. Però, per quanto riguarda le reazioni dello stesso tipo prevale sempre quella termodinamicamente più favorita.

Così, ad esempio, osserviamo con qualsiasi catalizzatore che la rottura delle lunghe molecole di polialcoli avviene facilmente, mentre non avviene o avviene scarsamente la rottura di quella della glicerina e del glicol etilenico a cui corrispondono valori di ΔF meno favorevoli. Lo stesso si verifica per quanto riguarda la riduzione dei diversi gruppi alcolici; è più favorita termodinamicamente quella dei gruppi primari, come si riscontra anche sperimentalmente.

Per quanto riguarda il meccanismo della idrogenazione dei gruppi alcolici è da escludersi che essa avvenga previa disidratazione con formazione intermedia di un doppio legame olefinico.

Nelle nostre condizioni sperimentali (temperature inferiori a 250 °C ed operando sotto pressione) tale reazione di disidratazione è improbabile. La variazione di energia libera a $T = 268$ °C è praticamente nulla e, per quanto essa assuma valori negativi crescenti con l'aumentare della temperatura, non può raggiungere nell'intervallo di temperatura considerato valori tali da renderla probabile operando in soluzione acquosa sotto pressione.

CONCLUSIONI

Si sono calcolate le variazioni di energia libera a $T = 298$ Ass. (25 °C) delle principali reazioni che possono avvenire nella idrogenazione degli idrati di carbonio e si sono confrontate con i risultati sperimentali di idrogenazioni effettuate a temperature inferiori a 250 °C.

Termodinamicamente risultano più favorite le reazioni di idrogenazione che hanno luogo con eliminazione di molecole di acqua, cionondimeno è risultato possibile con l'impiego di catalizzatori adatti (a base di rame) otte-

nera talvolta, anche in maggior proporzione, la semplice rottura della catena che porta a formazione di glicerina.

La rottura della catena in posizione 3.4 appare termodinamicamente più favorita e con catalizzatori selettivi la rottura può aver luogo in pratica esclusivamente in tale posizione.

Per quanto riguarda la idrogenazione dei diversi gruppi ossidrilici con eliminazione di acqua, è termodinamicamente più facile quella dei gruppi primari rispetto a quelli secondari. A ciò corrisponde l'andamento pratico delle successive fasi di idrogenazione.

Per quanto un catalizzatore possa cineticamente favorire un determinato tipo di reazioni anche termodinamicamente meno probabili rispetto ad altre più probabili, ciò nondimeno tra diverse reazioni dello stesso tipo sono risultate anche sperimentalmente più frequenti quelle termodinamicamente più probabili.

*Istituto di chimica industriale del R. Politecnico di Milano;
Centro studi di chimica tecnologica del C.N.R.*

BIBLIOGRAFIA

- (¹) RIGAMONTI R., BEATI E.: *La preparazione delle sorbite per idrogenazione diretta dell'amido*. « Rend. Reale Istituto lombardo di scienze e lettere », v. LXXIII, 1940, n. 2, p. 633.
- NATTA G., RIGAMONTI R., BEATI E.: *Glicerina e glicoli dalla idrogenazione degli idrati di carbonio*. « La chimica e la industria », 1942, p. 419.
- (²) PARKS-HUFFMANN: *Energia libera di alcuni composti organici*. Chemical Catalog. Company New York, 1932.