

G. NATTA - R. RIGAMONTI - P. TONO: Idrogenazione selettiva di una diolefina ad olefina.

In molti processi di utilizzazione delle olefine di cracking è utile eliminare le diolefine presenti, che portano a reazioni secondarie abbassando le rese, avvelenando i catalizzatori ed alterando le caratteristiche dei prodotti ottenuti.

Tra i metodi possibili per questa eliminazione uno dei più semplici ed attraenti, qualora non interessi recuperare le diolefine, è quello della idrogenazione selettiva delle diolefine ad olefine.

Finora però tale idrogenazione catalitica era stata effettuata con buone rese solo con l'impiego di catalizzatori costosi a base di palladio.

Si sono ora esaminati metalli meno rari, ottenendo ottimi risultati con speciali catalizzatori contenenti ossido di nichel fortemente disperso.

Le olefine prodotte coi processi di piroschissione sono per lo più impure per la presenza di piccole quantità di diolefine che sono difficilmente separabili con i normali procedimenti di frazionamento per rettifica. I processi di estrazione del butadiene con sali rameosi sono applicabili convenientemente solo nel caso che interessi recuperare il butadiene.

La presenza di diolefine nelle olefine è nociva per molte utilizzazioni delle olefine, ad esempio per la produzione di alcoli, a causa delle copolimerizzazioni delle diolefine con le olefine in presenza di acido solforico, che portano ad un abbassamento nelle rese. I maggiori inconvenienti si osservano nella polimerizzazione delle olefine per ottenere idrocarburi altomolecolari, perchè la presenza di diolefine porta a ramificazione o ciclizzazione delle catene. Già la presenza del 1-2% di diolefine modifica sensibilmente le caratteristiche degli olii lubrificanti ottenuti per polimerizzazione delle olefine in presenza di cloruro di alluminio, mentre quantità molto superiori di diolefine (20-30%) portano alla formazione di prodotti solidi, invece che di olii, aventi caratteristiche fisiche simili a quelle delle vaseline, o addirittura alla formazione di resine.

Ne consegue che un procedimento che consenta di trasformare quantitativamente le diolefine in olefine senza che si formino paraffine in condizioni facili di lavoro, come ad es. per idrogenazione selettiva a pressione ordinaria può presentare una certa importanza pratica dovuta al crescente sviluppo delle applicazioni industriali che utilizzano le olefine provenienti dalla piroschissione del petrolio.

Lo studio della catalisi selettiva presenta inoltre un grande interesse teorico, perchè non sono ancora ben chiariti i fattori chimici, strutturali, termici e cinetici che determinano la selettività di un catalizzatore rispetto ad altro non selettivo di simile composizione chimica.

Le presenti ricerche sulla idrogenazione selettiva delle diolefine (1) sono l'estensione di precedenti lavori sulla idrogenazione selettiva dell'acetilene ad etilene di NATTA e PARRAVANO (2), che verranno pubblicati a parte.

In tali lavori era risultata la possibilità di ottenere reazioni selettive usando agenti idrogenanti blandi, ad es. ossidi

metallici, invece di metalli ridotti, oppure metalli in forma molto dispersa. Si era cercato in quest'ultimo caso di disperdere i centri attivi del catalizzatore, con l'intento di far sì che in ciascuno di questi sia presente una quantità di idrogeno, adsorbito in forma attiva, insufficiente a portare alla completa idrogenazione delle molecole diolefiniche. Queste ultime, che si trovano fortemente attivate all'istante della loro idrogenazione ad olefine, hanno allora tempo di disattivarsi prima di venire a contatto con altri centri attivi.

Lo studio teorico della idrogenazione selettiva verrà, comunque, svolto più diffusamente in altra sede.

Precedente letteratura sull'idrogenazione delle diolefine.

La maggior parte dei lavori apparsi sulla idrogenazione selettiva di composti butadienici ad olefine è stata rivolta alla ricerca delle regole di addizione dell'idrogeno sui due doppi legami e quindi allo studio della costituzione dei prodotti di idrogenazione. Solo un piccolo numero di lavori ha preso in considerazione la selettività della reazione di idrogenazione cioè la possibilità di avere, per addizione di una sola molecola di idrogeno, la massima resa possibile di monoollefene.

Per quanto riguarda il primo tipo di lavori, già FITTING (3) e BAYER (4) avevano osservato, operando con sodio ed amalgama, che su doppi legami coniugati $C=C - C=C$ l' H_2 si

fissa in posizione 1,4 e si stabilisce un doppio legame tra 2 e 3. Tale reazione (che è analoga a quella che si ha nella fissazione di alogeni) venne spiegata da THIELE (5) con la sua teoria delle valenze parziali, teoria che sembrò trovare, nel campo della idrogenazione, una nuova conferma nelle esperienze di KUHN e WINTERSTEIN (6) su doppi legami coniugati multipli. Questi autori infatti osservarono che l'addizione di H_2 sul 1-6 difenilcatriene con amalgama di sodio e di alluminio, avviene in posizione 1,6 ed analogamente per il 1,8 difenilottotetraene e per il 1,10 difenildecapentaene in posizione 1,8 risp. 1,10.

Più tardi si osservò che non sempre viene seguita la regola suddetta, ma le posizioni sulle quali si fissa l'idrogeno dipendono da diversi fattori: anzitutto l'ambiente in cui avviene l'idrogenazione. Così ad es. BURTON e INGOLD (7) nell'idrogenazione dell'acido viniacrilico, con amalgama di sodio, osservarono che in ambiente alcalino si ha l'addizione in 1,4 mentre in ambiente acetico si ha per l'82% addizione in 1,4 e per il 18% in 1,2.

In secondo luogo le posizioni sulle quali si fissa l'idrogeno dipendono dalla modalità di idrogenazione. Operando per via chimica, infatti, con amalgama di sodio e di alluminio, si realizza per la maggior parte la fissazione in 1,4, mentre operando per via catalitica, con idrogeno e catalizzatori, si ha per lo più fissazione in 1,2. Tale fatto, osservato da numerosi autori (8, 9, 10) venne da essi spiegato supponendo che l'idrogeno venga addizionato nel caso della idrogenazione per via catalitica allo stato molecolare e nella idrogenazione per via chimica allo stato nascente, cioè atomico; secondo WILLSTAETTER (11), nel caso della idrogenazione con amalgama di sodio si avrebbe addirittura in un primo tempo l'addizione di Na alla diolefina ed in seguito, per idrolisi del composto formato, sostituzione del sodio con idrogeno.

Le posizioni sulle quali avviene l'addizione dell'idrogeno ai doppi legami coniugati dipende anche dalla natura e dalla po-

sizione di radicali sostituenti nella molecola butadienica (7, 12, 13). Nel caso dell'idrogenazione catalitica, in particolare, si osserva che più facilmente vengono idrogenati i doppi legami situati tra un atomo di carbonio primario ed uno secondario o tra due atomi di carbonio secondari, mentre se il doppio legame è unito ad un atomo di carbonio terziario l'idrogenazione avviene molto più difficilmente (14).

Dal punto di vista della selettività, il numero di ricerche, come si è detto, è inferiore. Si era osservato che l'idrogenazione per via chimica (*Na* od amalgama) fornisce più facilmente forti rese in monoolefine, poiché l'idrogenazione di queste ultime è estremamente lenta e difficile. Particolarmente buone sono le rese che si ottengono con metalli alcalini ed alcalino terrosi in ammoniaca liquida (15, 16, 17). Anche per via fermentativa si sono ottenute forti rese in monoolefine (18). Per via catalitica, invece, le prime ricerche erano state infruttuose (6, 10, 19, 20): la diolefina veniva completamente idrogenata a composto saturo; anche arrestando l'idrogenazione dopo che solo una molecola di idrogeno era stata assorbita, si otteneva una miscela di diolefina e di composto saturo.

Nel 1928 LEBEDEV (21) per primo osservò che l'idrogenazione può avvenire per gradi, cioè con formazione intermedia di diidrocomposti e ritenne di poter classificare le reazioni di addizione catalitica di idrogeno su composti butadienici secondo quattro tipi. Le rese in prodotti monoolefinici ottenuti da tale autore erano sempre basse.

Maggior luce sull'andamento della idrogenazione selettiva venne portata da FARMER e collaboratori (22). Tale autore mise per primo in luce l'importanza del catalizzatore sulla selettività della reazione. Così, ad es. tra *Ni*, *Pt* e *Pd* quest'ultimo è quello che dà i migliori risultati, a parità del metodo di preparazione. È interessante osservare che il *Pd* era stato riscontrato selettivo anche in altri casi, ad es. nella idrogenazione dell'acetilene ad etilene. Una efficacia particolare sull'azione selettiva ha poi l'invecchiamento: con catalizzatori già impiegati più volte, infatti, si ottengono, secondo l'autore suddetto, rese ancor più forti in diidrocomposti, dopo assorbimento di una sola molecola di idrogeno. Nessun aumento della selettività si osserverebbe invece avvelenando il catalizzatore con quantità crescenti di CS_2 od impiegando soventi diversi. Questi risultati, messi in dubbio da INGOLD e SHAH (23) vennero però ampiamente confermati ed illustrati dai successivi lavori di FARMER, che giunse ad ottenere in un caso operando su acido sorbico $CH_2=CH:CH:CH:COOH$, un prodotto di idrogenazione parziale che conteneva il 90% circa di monoolefina, accanto a 5% di diolefina e 5% di composto saturo.

Recentemente DUPONT (24) avrebbe ottenuto ottimi risultati per quanto riguarda la selettività, soprattutto con *Ni* Raney e con *Pd* supportato su carbone, non con *Pt* operando su β -mircen $CH_2=C(CH_2:CH_2:CH:C(CH_3)_2):CH:CH_2$, su isoprene $CH_2=C(CH_3):CH:CH_2$ e su dimetil isoprene $CH_2=C(CH_3):C(CH_3):CH_2$.

I risultati di FARMER e di DUPONT sono però da ascrivere, oltre che ad una selettività del catalizzatore, anche alla natura dei prodotti impiegati che possiedono nella catena butadienica radicali sostituenti ad atomi di carbonio terziari.

Contrariamente a quanto si osserva di solito, è estremamente misera, su questo argomento, la letteratura dei brevetti. Vanno ricordati un brevetto della CARBIDE AND CARBON CHEMICALS CORP. (25) secondo il quale si dovrebbe impiegare un catalizzatore a base di ossido di *Cu* e *Cr* e due brevetti della SHELL DEVELOPMENT CO. (26) in uno dei quali è indicato l'uso di *Ni* Raney e nell'altro di solfuro di nichel.

Prove di idrogenazione selettiva.

Come si è visto dall'esame della letteratura, l'idrogenazione quantitativa delle diolefine butadieniche ad olefine è stata ottenuta soltanto o per via chimica (con *Na* od amalgama) o, per via catalitica, per omologhi superiori del butadiene. Abbiamo pertanto studiato, in base ai criteri svolti più sopra, l'idrogenazione selettiva catalitica di diolefine semplici: butadiene e piperiene.

Le nostre ricerche sono state effettuate sia in fase liquida che in fase vapore operando non sulle singole diolefine ma su miscele di diolefine e monoolefine, in condizioni quindi nelle quali la probabilità di formazione di composti saturi per idrogenazione delle monoolefine è notevolmente maggiore.

Abbiamo tralasciato l'esame dei catalizzatori costituiti da metalli puri, che non sono selettivi, ed abbiamo invece provato quelli ottenuti da ossidi metallici dispersi.

I catalizzatori usati, denominati per semplicità come cromito di rame, cromito di rame e zinco, cromito di nichelio e zinco, sono stati ottenuti supportando su caolino i rispettivi cromati preparati per precipitazione e riducendoli a 350-400° (2). Tra di essi il cromito di nichelio e zinco è quello che ha presentato la massima selettività.

L'apparecchiatura usata nelle prove di idrogenazione in fase vapore era costituita da un gasometro per il gas di partenza, un flussimetro, il forno di catalisi ed un gasometro di raccolta per il gas catalizzato. Il forno di catalisi era formato da un tubo di ferro, a doppia parete, riscaldato elettricamente dall'esterno; nell'intercapedine si trovava una certa quantità di acqua in ebollizione sotto pressione, che faceva da mezzo di trasmissione del calore e da volano termico, per asportare l'eccesso di calore svolto dalla reazione. I gas entravano nella parte alta del forno, si preriscaldavano nella prima metà del forno stesso ed incontravano il catalizzatore nella seconda metà. La portata spaziale del gas è stata tenuta intorno a 130 l/h per litro di catalizzatore.

Per la prova in fase liquida si è impiegata una comune autoclave oscillante.

Idrogenazione del butadiene in fase di vapore.

La materia prima per le prove di idrogenazione era costituita da miscele di butadiene e butilene, in rapporto variabile, provenienti dalla fabbrica di gomma sintetica di Ferrara. Il gas veniva analizzato prima e dopo la catalisi determinando gli idrocarburi non saturi, l'idrogeno ed il butano con i comuni metodi analitici (assorbimento con *Br*, combustione ed assorbimento con *KOH*) ed il butadiene per assorbimento con

TABELLA I
Prove di idrogenazione selettiva del butadiene

N.	Catalizzatore	Temper. di catalisi	Gas aliment.: litri			Gas ottenuto: litri		
			H_2	C_4H_6	C_4H_8	C_4H_6	C_4H_8	C_4H_{10}
1	Cromito di <i>Ni</i> e <i>Zn</i>	160	30,1	26,5	9,1	7,6	26,4	1,6
2	"	170	40,0	24,0	9,0	1,4	31,1	0,5
3	"	170	39,7	25,1	3,9	2,3	26,2	0,5
4	"	170	28,0	27,5	15,0	1,4	40,9	0,2
5	"	170	33,0	27,4	9,6	0,0	37,0	0,0
6	"	170	34,3	30,5	4,7	0,0	35,2	0,0
7	"	150	35,1	21,0	3,9	0,0	24,5	0,4
8	"	170	38,1	20,0	4,7	0,0	24,3	0,4
9	Cromito di <i>Cu</i> e <i>Zn</i>	170	49,2	20,0	7,3	18,2	3,2	5,9
10	"	170	27,6	10,6	2,1	9,0	3,0	0,7
11	"	170	26,4	33,5	15,1	33,5	7,0	0,1

anidride maleica a 100° in un apparecchio derivato, con qualche miglioramento, da quello di TROPSCH e MARROX (27).

Le prove sono state eseguite con quantità di idrogeno corrispondente ad 1-2 volte il quantitativo del butadiene impiegato. L'apparecchiatura veniva lavata, prima della prova, con una corrente di H_2 .

I risultati ottenuti sono esposti nella tabella I.

Il catalizzatore a base di *Cu* e *Zn* ha dato cattivi risultati, mentre risultati ottimi ha dato il catalizzatore a base di *Ni* e *Zn*. Con quest'ultimo infatti, come si vede dalla tabella, si è ottenuta la idrogenazione completa del butadiene a butilene con formazione minima (in qualche caso anche pressoché nulla) di butano. Il catalizzatore studiato si può quindi considerare come veramente selettivo, nelle condizioni di esperienza, per l'idrogenazione delle diolefine a monoolefine.

Idrogenazione del piperilene.

Oltre che alla idrogenazione del butadiene si è provata anche l'idrogenazione selettiva del piperilene. Come materia di partenza si è impiegata una miscela di penteni, piperilene ed etere etilico proveniente dai sottoprodotti della lavorazione della gomma sintetica dello stabilimento di Ferrara. Tale miscela è stata impiegata sia tal quale, sia dopo trattamento con ac. cloridrico concentrato per allontanare l'etere.

Si è dapprima provata l'idrogenazione in fase liquida sotto pressione (150 atm). Le prove (effettuate in numero limitato) non hanno avuto esito soddisfacente, perchè si è avuta quasi sempre la completa idrogenazione a pentano. La curva di assorbimento dell'idrogeno, data dalla diminuzione di pressione, non ha presentato cuspidi dimostranti una netta differenza tra la velocità di idrogenazione del pentadiene a pentene da quella del pentene a pentano.

Risultati notevolmente migliori si sono avuti operando in fase gassosa.

Per ovviare alla difficoltà di alimentare il forno di catalisi in modo continuo e costante con piccole quantità di miscela liquida, si è operato saturando l'idrogeno con la miscela di idrocarburi, facendolo gorgogliare nella miscela stessa. L'idrogeno così carburato veniva raccolto nel gasometro di partenza e quindi sottoposto ad analisi completa.

A seconda delle modalità di carburazione, a causa della differenza tra la temperatura di ebollizione del pentene e del pentadiene (p. eb. pentene-1 30°, pentene-2-cis 37°, piperilene 42°), si sono ottenute miscele a rapporto diverso tra mono e diolefina.

L'analisi delle miscele gassose è stata eseguita con le stesse modalità di quelle con butadiene. L'esattezza dell'analisi gas-

l'etere si sciogliono nell'acqua del gasometro, se la permanenza del gas in quest'ultimo è troppo lunga.

I risultati delle prove sono racco'ti nella tabella 2. Pur non essendo, per le ragioni suddette, altrettanto precisi come quelli della tabella 1, dimostrano senza alcun dubbio una netta selettività per quanto riguarda il catalizzatore a base di Ni e Zn, mentre tale selettività non ha luogo od è minima per i catalizzatori contenenti Cu.

Si è anche provato, in questa idrogenazione, l'azione di piccole quantità di CO nell'idrogeno. E' noto infatti che il CO è spesso un veleno nelle idrogenazioni, soprattutto su Ni. Come si vede dalle prove 7, 8 e 9, il 5% di CO nell'idrogeno ha rallentato la velocità di idrogenazione, ma non ha aumentata la selettività del catalizzatore.

Conclusioni.

E' stata presa in esame la idrogenazione selettiva del butadiene a butilene e del piperilene a pentene, impiegando catalizzatori ottenuti da cromiti di Ni o di Cu, soli o dispersi in cromo di Zn.

Ha presentato un'ottima selettività un catalizzatore preparato per riduzione dei cromati di Ni e Zn coprecipitati, mentre scarsi risultati si sono avuti con catalizzatori contenenti rame.

L'idrogenazione risulta selettiva operando in fase gassosa a pressione ordinaria e fornisce rese quantitative, non è selettiva in fase liquida sotto pressione.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano, 19 aprile 1947.

G. NATTA - R. RIGAMONTI - P. TONO

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, *Brev. It.* domanda 11056 del 27.3.1947.
- (2) G. NATTA e G. PARRAVANO, *Brev. It.* 397.287 del 4.4.1942.
- (3) R. FITTING, *Ann.*, 227, 46 (1885).
- (4) A. BAEYER, *Ann.*, 251, 271 (1889); 256, 1 (1890).
- (5) J. THIELE, *Ann.*, 306, 87 (1889).
- (6) R. KUHN e A. WINTERSTEIN, *Helv. Chim. Acta.* 11, 123 (1928).
- (7) H. BURTON e C. K. INGOLD, *J. Chem. Soc. London*, 1929, 2022.
- (8) J. B. CONANT e H. B. CUTTER, *J. Phys. Chem.*, 28, 1096 (1924).
- (9) A. GILLET, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 31, 365 (1922); *Bull. Soc. chim. France* [4], 41, 927 (1927).
- (10) G. VAVON e JAKES, *Bull. Soc. Chim. France* [4] 41, 81, 1598 (1927).
- (11) R. WILLSTÄTTER, *Ber.*, 61, 871 (1928).
- (12) I. E. MUSKAT e B. KNAPP, *Ber.*, 64, 779 (1931).
- (13) R. KUHN e M. HOFFER, *Ber.*, 66, 1263 (1933).
- (14) G. DUPONT, *Bull. Soc. Chim. France* [5] 3, 1021 (1936).
- (15) T. MIDGLEY e A. L. HENNE, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 1293 (1929).
- (16) K. ZIEGLER, F. HÄFFNER e H. GRIMM, *Ann.*, 528, 101 (1937).
- (17) B. A. KASANSKI e N. F. GLUSCHNEV, *Boll. Accad. Sci. URSS, Classe Sci. Chim.*, 1938, 1061.
- (18) F. G. FISCHER e O. WIEDEMANN, *Ann.*, 522, 1 (1936).
- (19) C. PAAL, *Ber.*, 45, 2221 (1912).
- (20) CH. COURTOT, *Ann. de Chimie* [9] 5, 85 (1916).
- (21) S. LEBEDEV e A. JAKUBTSCHIK, *J. Chem. Soc. London*, 1928, 823.
- (22) E. H. FARMER e R. A. E. GALLEY, *Nature*, 131, 60 (1933); *J. Chem. Soc. London* 1933, 687; 1934, 304, 1929.
- (23) C. K. INGOLD e L. D. SHAH, *J. Chem. Soc. London*, 1933, 885.
- (24) G. DUPONT e V. DESREUX, *Compt. rend.*, 203, 733 (1936); G. DUPONT e C. PAQUOT, *Compt. rend.*, 205, 805 (1937).
- (25) CARBIDE AND CARBON CHEMICALS CORP., *Brev. U.S.A.* 1.982.536 del 20.1.1932.
- (26) SHELL DEVELOPMENT CO., *Brev. U.S.A.* 2.360.555 del 17.10.1944; *Brev. U.S.A.* 2.402.493 del 18.6.1946.
- (27) H. TROPSCH e W. J. MATTOX, *Ind. Eng. Chem. An. Ed.* 6, 104 (1934).

TABELLA 2

Prove di idrogenazione selettiva del pentadiene

N.	Catalizzatore	Temper. di catalisi	Gas alimentato		Gas ottenuto		
			C ₅ H ₈	C ₅ H ₁₀	C ₅ H ₈	C ₅ H ₁₀	C ₅ H ₈ /C ₅ H ₁₀
			1	1	1	1	1
1 (a)	Cromito di Zn e Ni	150	2,60	3,90	0,60	5,90	0,00
2 (a)	"	150	5,30	7,15	0,80	11,70	0,00
3 (a)	"	150	4,45	10,05	0,77	14,03	0,00
4	"	150	5,70	3,40	0,70	8,40	0,00
5	"	150	3,42	4,33	0,40	7,10	0,25
6	"	150	3,90	5,66	0,50	9,05	0,00
7 (b)	"	150	1,92	7,88	0,90	8,20	0,70
8 (b)	"	150	8,40	10,00	7,10	10,00	1,30
9 (b)	"	150	4,00	6,60	3,20	7,30	0,00
10	Cromito di Cu	150	5,45	9,75	2,00	5,05	8,15
11	"	130	3,10	11,90	1,30	8,70	5,00
12	"	100	3,50	7,20	1,50	7,50	1,60
13	Cromito di Cu e Zn	170	3,90	11,40	1,40	9,60	4,30
14	"	170	4,20	14,10	4,00	11,00	3,30
15	"	170	4,70	9,40	,80	8,60	1,70

- (a) Prove con la miscela penteni-pentadiene senza etere etilico.
 (b) Prove con H₂ contenente il 5% di CO.

volumetrica delle diolefine con anidride maleica risulta influenzata dalla presenza di etere; l'assorbimento del pentadiene è inoltre più lento di quello del butadiene. Un altro inconveniente è stato dato dalla facilità con cui le diolefine e