

165
161
G. NATTA - R. RIGAMONTI

Sintesi del butadiene da alcool etilico

Considerazioni termodinamiche e comportamento specifico dei catalizzatori

Estratto dalla Rivista « LA CHIMICA E L'INDUSTRIA »

ANNO XXIX - 1947

Soc. AN. EDITRICE DI CHIMICA
M I L A N O - VIA S. PAOLO 10

G. NATTA e R. RIGAMONTI: Sintesi del butadiene da alcool etilico. Considerazioni termodinamiche e comportamento specifico dei catalizzatori.

I procedimenti per la produzione di gomma sintetica dall'alcool hanno avuto larghe applicazioni in Russia ed anche negli Stati Uniti di America dove durante la guerra si è prodotto con tali metodi oltre il 40% della gomma.

Il problema più arduo che si è dovuto risolvere è quello della costituzione del catalizzatore.

Meno gli autori russi hanno mantenuto il massimo segreto su tale argomento, quelli americani hanno recentemente resa nota la composizione di catalizzatori da loro usati. Si è ritenuto interessante pubblicare i risultati di alcune ricerche che erano state effettuate in Italia su tale argomento.

Già nel 1903 IPATIEFF (1) aveva osservato che facendo passare alcool etilico su alluminio in polvere in un tubo di vetro al rosso si formavano piccole quantità di butadiene. Tale reazione non venne presa in considerazione, date le basse rese, ben presto superate da quelle ottenute da OSTROMYSSLENSKI (2) partendo da una miscela di alcool ed aldeide acetica. Fu solo nel 1929 che apparve il primo brevetto di LEBEDEV (3), secondo il quale si ottengono forti rese in butadiene facendo passare alcool non su un catalizzatore unico, ma su una miscela binaria di un ossido A a carattere disidratante ed uno B a carattere deidrogenante.

SABATIER e MAILHE (4) avevano infatti dimostrato nel 1910 che alcuni ossidi, quali ad es. ThO_2 ed Al_2O_3 , agiscono sull'alcool etilico trasformandolo quantitativamente in etilene ed acqua, mentre altri, quali MnO ed MgO trasformano l'alcool in aldeide acetica ed idrogeno. La maggior parte degli ossidi, però, avrebbe un'azione mista, in parte disidratante ed in parte deidrogenante.

Contrariamente ai processi di IPATIEFF e di OSTROMYSSLENSKI che non ebbero successo industriale, quello di LEBEDEV, dopo una serie di perfezionamenti, venne applicato su vasta scala in Russia per la produzione del Sovopren-caucciù (S.K.), il caucciù sintetico russo, in Polonia, e successivamente in Italia e negli U.S.A. Nella sua ideazione, LEBEDEV partì evidentemente dall'idea di migliorare il processo di OSTROMYSSLENSKI generando l'acetaldeide in prossimità dello stesso catalizzatore disidratante, in modo che venisse a partecipare alla reazione allo stato per così dire nascente, e quindi più reattiva ed atta a condensarsi con l'alcool.

Le varie fasi del processo, le rese in diverse condizioni di lavoro (temperatura, velocità di alimentazione dell'alcool, pressione, aggiunta di altre sostanze all'alcool, ecc.) nonché l'influenza della composizione del catalizzatore (percentuale dei componenti A e B) sono state ampiamente illustrate in una numerosa serie di articoli, apparsi sulle riviste russe e riassunte in un recente libro americano (5). Ma non venne mai comunicato quali erano i componenti deidrogenante e disidratante del catalizzatore, sui quali venne sempre mantenuto il massimo segreto.

Nel brevetto di LEBEDEV citato ed in altri successivi (3) sono

riportati esempi vari, nei quali si parla di miscele di allumina ed ossido di zinco, di allumina e rame, ecc. ma, come si vedrà dalle prove da noi eseguite e come appare anche ad una critica rigorosa, tali miscele non possono che dare piccole rese in butadiene, se viene a mancare in esse un'azione condensante, che faciliti la reazione tra l'alcool e l'aldeide. Dell'importanza di tale azione condensante già si è detto in una precedente nota parlando del processo OSTROMYSSLENSKI (6).

Nonostante tale riserbo degli autori russi sulla natura dei componenti del catalizzatore di LEBEDEV si deve ritenere che esso sia una miscela di ossido di magnesio (componente deidrogenante) e di silice (componente disidratante).

Infatti la composizione dei prodotti di reazione che si osserva usando catalizzatori silice-magnesia, corrisponde a quella ottenuta dai russi e pubblicata nel 1933 (7, 8) ed a quella riscontrata nello stabilimento di Jefremoff di cui in Italia si ebbe notizia subito dopo la breve occupazione tedesca nel 1942. Il catalizzatore così usato risultava costituito da ossido di magnesio e da silice oltre a piccole quantità di altri ossidi probabilmente aggiunti come promotori.

Lo stesso tipo di catalizzatore a base di ossido di magnesio e silice era stato usato da altri in Europa come ad es. dai laboratori della I. G. FARBENINDUSTRIE. L'unica pubblicazione in merito è data però dal brevetto di SZUKIEWICZ (9) apparso nel dicembre 1943 che aggiunge, come novità rispetto al catalizzatore russo, la possibilità di attivazione con ossido di cromo.

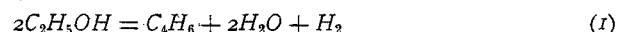
Tale azione attivante del Cr_2O_3 era già stata osservata da noi nel 1940 in prove che non vennero allora rese pubbliche e di cui riferiremo in seguito.

Caratteristiche del catalizzatore di Lebedev.

Il catalizzatore di LEBEDEV per permettere di ottenere elevate rese in butadiene deve evidentemente possedere particolari caratteristiche, sia fisiche che chimiche.

Dal punto di vista fisico è evidentemente necessaria una notevole intimità di mescolamento dei due componenti. Su ciò già gli autori russi avevano riferito (5), comunicando che le due sostanze venivano prima finemente macinate separatamente fino ad ottenere granuli inferiori ai 0.3 mm di diametro, poi lungamente mescolate in un tamburo da 4 a 6 ore, infine impastate con acqua e passate ad una trafilatura del diametro di 3 mm in modo da ottenerne dei cilindretti, che venivano poi fatti essiccare e calcinati nel forno stesso di catalisi.

Dal punto di vista chimico si può subito osservare che il catalizzatore deve avere tre azioni specifiche (e non due, come è detto nei brevetti russi) e più precisamente: azione disidratante, deidrogenante e condensante. La reazione complessiva dovrebbe infatti essere:



Per quanto riguarda l'azione deidrogenante e disidratante dei vari ossidi, si è già detto delle prove di SABATIER (4). Per quanto riguarda l'azione condensante, essa pure non è egualmente intensa per tutti gli ossidi; tale proprietà è caratteristica per le sostanze a natura leggermente acida o basica, non per le sostanze a carattere neutro. E' noto infatti che gli acidi hanno azione polimerizzante (ad es. polimerizzazione delle olefine), mentre le sostanze basiche hanno azione condensante (ad es. gli alcali nella condensazione aldolica). In particolare nella reazione di sintesi del butadiene da alcool ed aldeide si è visto nella precedente nota (6) come influisse notevolmente sull'andamento del processo la presenza di ioni SO_4^{--} e di solfati alcalini nel catalizzatore.

Tale azione condensante e polimerizzante non deve d'altra

parte essere eccessivamente spinta, perchè può portare alla formazione di prodotti altomolecolari: alcoli superiori ed idrocarburi. Per riferirci ancora alla preparazione del butadiene da miscele di alcool ed aldeide si ricorderà dalla nota precedente (6) che un aumento del tenore in solfati alcalini aumentava notevolmente la formazione di sostanze oleose.

Da qui la necessità di rego'are opportunamente le tre funzioni specifiche suddette, per ottenere rese in butadiene elevate. Nel catalizzatore russo, ciò è ottenuto accoppiando la silice e la magnesia; la prima ha un'azione disidratante non eccessiva, unita ad una debole azione deidrogenante (4), e, data la sua natura leggermente acida, anche ad un'azione polimerizzante: la magnesia ha un'azione deidrogenante non eccessiva (4) che si accorda con l'entità dell'azione disidratante della silice, e possiede inoltre una certa alcalinità che impartisce al catalizzatore proprietà condensanti. Miscele di altri ossidi difficilmente possono raggiungere un tale equilibrio fra le tre funzioni catalitiche specifiche. Molti ossidi a carattere disidratante mancano infatti di azione polimerizzante e condensante; forse potrebbe in tal senso servire dell'allumina che contenga una certa quantità di solfato basico, già studiata nella precedente nota. Tra gli ossidi a proprietà deidrogenante, l'ossido di zinco e più ancora quelli di rame e dei metalli dell'8° gruppo, facilmente riducibili, mancano della sufficiente basicità che apporti l'azione condensante e presentano inoltre una eccessiva proprietà deidrogenante. D'altra parte il tentare di rendere leggermente basico il catalizzatore introducendo un terzo componente alcalino, aumenta la eterogeneità e la instabilità del catalizzatore stesso, e rende meno facile l'ottenimento di buone rese.

Queste considerazioni, deducibili già dai risultati ottenuti nella sintesi del butadiene da miscele alcool-aldeide, hanno trovato conferma nella serie di studi da noi eseguiti sulla produzione di butadiene per la preparazione di caucciù sintetico dall'alcool.

Probabile meccanismo della reazione. - Esame termodinamico.

Il meccanismo della formazione del butadiene dall'alcool su catalizzatori disidratanti, deidrogenanti e condensanti risulta indubbiamente più complesso di quanto apparirebbe dalla reazione (1). Esso comprende più reazioni successive sinora non completamente chiarite.

L'alcool ed i prodotti che da esso si formano sul catalizzatore possono reagire in modi diversi prevedibili termodinamicamente. L'indirizzo principale verso una reazione od un'altra è quindi determinato principalmente da fattori cinetici, regolati a loro volta dall'attività specifica o selettiva dei componenti del catalizzatore e dalle loro concentrazioni.

Abbiamo visto in precedenza come nel caso del catalizzatore silice-magnesia le azioni specifiche siano tre: disidratante, deidrogenante e condensante. Partendo pertanto da tale presupposto, è interessante esaminare dal punto di vista termodinamico alcuni schemi di reazione nei quali entrino in gioco tali azioni specifiche. Alla luce di tale esame si potranno trarre deduzioni circa la maggior probabilità che la reazione di produzione del butadiene proceda secondo un certo meccanismo.

Nella tabella 1 riportiamo le espressioni della variazione dell'energia libera in funzione della temperatura per alcuni composti. Tali espressioni sono state ricavate alcune direttamente dal noto libro di PARKS e HUFFMANN (10), altre da lavori recenti di THOMAS, EGLOFF e MORREL (11) e di CHIPMAN (12) trasformando le espressioni logaritmiche date da questi ultimi in una espressione lineare valevole nell'intervallo da 300° a 800° assoluti con sufficiente precisione.

Per l'acetaldeide si è combinata l'espressione data da PARKS e HUFFMAN per la reazione di deidrogenazione dell'alcool etilico con l'espressione dell'energia libera di quest'ultimo. Analogamente per l'etere etilico si è combinata l'espressione dell'energia libera della reazione di formazione dall'alcool con quella relativa all'alcool stesso ed all'acqua. Per l'alcool butilico l'espressione è stata calcolata partendo dai valori dati da PARKS e HUFFMAN per il butanolo allo stato liquido a 298° K: come calore di vaporizzazione si è assunto 11800 cal. dato da ROS-

NI (13); la tensione di vapore a 25° è stata calcolata dai dati di GILLILAND e SHERWOOD (14) ed il calore specifico dei vapori dai dati di BENNEWITZ e ROSSNER (15). Per l'alcool crotilico l'espressione è stata calcolata da quella dell'alcool butilico, supponendo una variazione pari a quella che si ha nel passaggio dal butano al butilene (media dei due butileni-2) e per il glicol butilenico pure partendo dall'alcool butilico, supponendo una

TABELLA I

Variazione dell'energia libera nella formazione di alcune sostanze dagli elementi.

1	H ₂ O	$\Delta F = -58270 + 12.5 T$	(C.)
2	CO	» $-24460 - 20.8 T$	(C.)
3	CH ₄	» $-19050 + 22.6 T$	(T.E.M.)
4	C ₂ H ₂	» $54900 - 13.6 T$	(P.H.)
5	C ₂ H ₄	» $10360 + 19.0 T$	(T.E.M.)
6	C ₂ H ₅ OH	» $-57000 + 59.8 T$	(P.H.)
7	CH ₃ CHO	» $-43150 + 39.0 T$	
8	C ₄ H ₆	» $20280 + 39.4 T$	(T.E.M.)
9	C ₄ H ₈ -α	» $-3190 + 65.5 T$	(T.E.M.)
10	C ₄ H ₈ -β-cis	» $-4880 + 64.8 T$	(T.E.M.)
11	C ₄ H ₈ -β-trans	» $-5680 + 66.4 T$	(T.E.M.)
12	C ₄ H ₁₀	» $-33570 + 94.5 T$	(T.E.M.)
13	C ₄ H ₉ OH	» $-70900 + 109.6 T$	
14	C ₄ H ₇ OH	» $-42610 + 80.7 T$	
15	C ₃ H ₅ CHO	» $-28760 + 59.9 T$	
16	C ₄ H ₈ (OH) ₂	» $-111230 + 126.7 T$	
17	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	» $-63870 + 118.5 T$	

(P. H.) Valori desunti da Parks e Huffman (10)

(T. E. M.) Valori desunti da Thomas, Egloff e Morrel (11)

(C.) Valori desunti da Chipman (12).

variazione pari a quella che si ha passando dal butano al butanolo, aumentata di -3000 calorie, secondo PARKS e HUFFMAN per tener conto dell'ossidril secondario presente nel glicol butilenico. Infine per l'aldeide crotonica l'espressione è stata calcolata partendo da quella dell'alcool crotilico e supponendo una variazione eguale a quella che si ha nel passaggio dall'alcool etilico all'acetaldeide.

Alcuni schemi di formazione di butadiene dall'alcool etilico sono raccolti nella tabella 2.

Il primo schema potrebbe essere giustificato dalla presenza sempre riscontrata di alcool butilico nei prodotti della reazione. Sebbene le reazioni 1a ed 1b siano note e termodinamicamente molto favorevoli, esso è però da escludere, perchè, in base alla variazione di energia libera dell'ultima reazione, l'equilibrio risulterebbe fortemente spostato verso la formazione del butilene, mentre in pratica si osserva che quest'ultimo è presente solo in quantità notevolmente inferiori al butadiene.

Il secondo schema presenta la reazione 2b come termodinamicamente impossibile. Pur operandosi con catalizzatori disidratanti, è molto più probabile che l'acetaldeide si decomponga secondo la reazione 2e in ossido di carbonio ed in metano. Tali gas si trovano infatti nei prodotti di catalisi in quantità pressochè eguali.

Il terzo schema corrisponde a quello dato da OSTROMYSS-LENSKI (16) per la preparazione di butadiene da miscele alcool-acetaldeide. In esso risulta termodinamicamente poco probabile la formazione del glicol butilenico.

Il quarto schema è più probabile dei precedenti, in quanto la reazione 4c presenta una variazione di energia libera che, pur essendo positiva, risulta inferiore a quella delle reazioni 1c, 2b, e 3b.

Gli schemi quinto e sesto, a differenza dei precedenti, non considerano reazioni separate di condensazione, ma contemporanee a quelle di disidratazione. Essi risultano formati da reazioni tutte termodinamicamente possibili, ma discutibili dal punto di vista cinetico data la eterogeneità dei catalizzatori impiegati. Le reazioni 5b e 6c richiedono infatti la disidratazione contemporanea alla condensazione di due molecole.

LEBEDEV (7, 5) cui è dovuto lo schema sesto, sorpassa questa difficoltà, ammettendo che le molecole di acetaldeide e

e di etilene si mantengano per un certo tempo allo stato attivato, sotto forma di « frammenti »



e che quindi sia più facile la loro condensazione e disidratazione secondo la 6c che, come abbiamo visto, è termodinamicamente possibile. Non disponendo dei dati termodinamici sui radicali liberi sopraindicati non ci è possibile confermare l'ipotesi di LEBEDEV, altro che nel suo insieme.

Dalle esperienze degli autori russi, circa l'influenza di aggiunte varie all'alcool di alimentazione, si rileva che anche per aggiunte di etilene del 20% in peso, non si ha praticamente variazione della resa in butadiene riferita all'alcool introdotto. Ciò confermerebbe la ipotesi di LEBEDEV che pre-

TABELLA 2

Calcolo della variazione dell'energia libera per alcuni schemi di formazione del butadiene

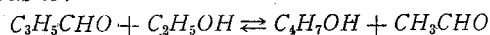
	ΔF_{673}	ΔF_{708}
1-a) $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	- 13.490	- 13.410
b) $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$	- 13.153	- 14.193
c) $\text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2$	+ 7.230	+ 6.440
2-a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$	- 130	- 770
b) $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 12.800	+ 11.600
c) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	- 9.410	- 10.230
d) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6$	- 22.440	- 21.650
e) $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	- 27.380	- 28.510
3-a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$	- 130	- 770
b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow$ $\rightarrow \text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_2$	+ 8.300	+ 9.140
c) $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	- 12.500	- 12.800
d) $\text{C}_4\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	- 14.760	- 15.620
4-a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$	- 130	- 770
b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	- 9.410	- 10.230
c) $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7\text{OH}$	+ 4.910	+ 5.570
d) $\text{C}_4\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	- 14.760	- 15.620
5-a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$	- 130	- 770
b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow$ $\rightarrow \text{C}_4\text{H}_7\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	- 4.200	- 3.660
c) $\text{C}_4\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	- 14.760	- 15.620
6-a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$	- 130	- 770
b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	- 9.410	- 10.230
c) $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	- 9.850	- 10.050
7-a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$	- 130	- 770
b) $2\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow$ $\rightarrow (\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}) \rightarrow$ $\rightarrow \text{C}_3\text{H}_5\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	- 4.700	- 4.870
c) $\text{C}_3\text{H}_5\text{CHO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7\text{OH}$	+ 130	+ 770
d) $\text{C}_3\text{H}_5\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow$ $\rightarrow \text{C}_4\text{H}_7\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO}$	~ 0	~ 0
e) $\text{C}_4\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	- 14.760	- 15.620

suppone che l'etilene partecipi alla reazione sotto forma attivata, corrispondente allo stato nascente.

Lo schema settimo è stato recentemente proposto da GORIN (17). Data la minore approssimazione nei valori dell'energia libera dell'aldeide crotonica e dell'alcool crotilico, vi può essere qualche incertezza nei valori di ΔF per le reazioni 7b e 7c. Ciononpertanto questo schema appare dal punto di vista cinetico come il più probabile tra quelli esaminati. Infatti la trasformazione di acetaldeide in crotonaldeide attraverso la condensazione aldolica è favorita da un condensante basico, quale il MgO . Il passaggio da aldeide crotonica ad alcool crotilico potrebbe avvenire anche per reazione con alcool etilico, secondo la reazione 7d, come lasciano intravedere lavori recenti di TOUSSAINT, DUNN e coll. (18). Il valore di ΔF per tale reazione appare, dalla tabella, circa nullo a causa della approssi-

mazione introdotta nel calcolo della variazione di energia libera della crotonaldeide.

L'equilibrio:



può facilmente aver luogo su un catalizzatore basico e deidrogenante quale il MgO , eventualmente anche attraverso la formazione intermedia di acetali. Esso inoltre è rapidamente spostato verso destra dalla successiva reazione di disidratazione dell'alcool crotilico 7c termodinamicamente più favorevole di quella di disidratazione dell'alcool etilico 2c.

E' interessante osservare che dalle esperienze degli autori russi (19, 5) risulta anche che un'aggiunta di acetaldeide aumenta notevolmente le rese rispetto all'alcool introdotto (pur restando praticamente le stesse se riferite alla miscela alcool-aldeide). Il massimo si ha per un tenore del 20%.

Pur essendo indubbio che l'acetaldeide è un prodotto intermedio della reazione, non è però conveniente aumentarne oltre un certo limite la concentrazione, perchè essa, a causa della basicità del catalizzatore, tende a reagire con se stessa formando dei prodotti di condensazione altobollenti.

Ciò confermerebbe ancor di più l'importanza della condensazione aldolica 7b e la maggiore probabilità che la reazione avvenga secondo l'ultimo schema considerato.

Prove di catalisi con catalizzatori diversi. (*)

Le nostre prove di catalisi vennero eseguite impiegando sei tipi di forni tubolari, quattro in alluminio e due in ottone, riscaldati elettricamente. L'alcool veniva alimentato da un serbatoio sopraelevato e prima di giungere al forno di catalisi passava attraverso ad un flussimetro e quindi in un serpentino di rame riscaldato in bagno d'olio, nel quale evaporava. Il forno di catalisi era diviso in due zone: nella prima si aveva il preriscaldamento dei vapori di alcool, nella seconda era posto il catalizzatore. All'uscita dal forno di catalisi i gas erano raffreddati in un refrigerante ad acqua per condensare l'alcool inalterato e le sostanze più altobollenti, poi lavati in una colonnina piena di anelli RASCHIG ed infine erano raccolti in un gasometro e passati all'analisi.

Come prodotto di partenza nelle prove qui esposte si è sempre impiegato alcool al 90%. L'analisi dei gas era effettuata determinando CO_2 , idrocarburi non saturi e CO con i soliti metodi di assorbimento, H_2 , CH_4 e C_2H_4 per combustione frazionata su ossido di rame e per determinazione della CO_2 dopo combustione. Infine in un campione a parte era determinato il butadiene per assorbimento con anidride maleica a 100° (20). L'assorbimento degli idrocarburi non saturi era effettuato in due tempi, prima con acido solforico all'85% per poter fissare solo il butadiene ed il butilene, poi con acqua di bromo per fissare l'etilene (21, 22).

Per quanto riguarda l'analisi dei prodotti condensati dopo la catalisi e delle acque di lavaggio dei gas, si sarebbe dovuto procedere a mezzo di lunghe e non sempre sicure distillazioni. Si è pertanto preferito studiare alcuni metodi semplificati, che permettessero di determinare, sia pure con una certa approssimazione, la percentuale delle sostanze in essi contenute in maggior quantità: alcool etilico, aldeide acetica ed etere etilico.

Dopo aver separato lo strato, solitamente piccolo, di prodotti oleosi, derivanti da reazioni di condensazioni spinte, venivano determinate sullo strato acquoso l'acetaldeide e le altre aldeidi superiori (calcolate tutte come acetaldeide) per titolazione col metodo al cloridrato di idrossilammina. Lo strato acquoso era poi trattato con etere di petrolio, per estrarre le piccole quantità di prodotti oleosi ancora presenti e l'etere etilico che venivano determinati in base all'aumento in volume dello strato etere, mentre dalla densità dello strato acquoso dopo estrazione si calcolava il tenore in alcool.

Tale metodo, controllato più volte con prove in bianco su miscele appositamente preparate e di costituzione nota, si è dimostrato sufficientemente esatto negli intervalli di composizione entro i quali oscillavano i prodotti di catalisi.

(*) Le prove vennero eseguite nel 1940-41 con la collaborazione di G. Cardillo, A. Giera, F. Cucci e Mensi.

I risultati delle nostre prove sono esposti nella tabella III. Ad essi va dato soprattutto un valore comparativo, perché si è potuto osservare, per confronto tra i vari forni catalitici usati, che, per differenti forme e dimensioni della camera di catalisi o per differente preriscaldamento dei vapori di alcool, si possono avere, anche con condizioni di alimentazione e di temperatura apparentemente identici risultati alquanto diversi, e talvolta rese in butadiene differenti di una o due unità per cento. Per tale motivo nella tabella è indicato anche il forno impiegato.

Durante la catalisi il catalizzatore si riveste di uno strato di sostanze carboniose che ne diminuiscono l'attività. Per rigenerare il catalizzatore basta riscaldarlo a 450-500° in corrente di aria, o meglio di aria e vapore, per un certo tempo. Nelle prove riportate si sono alternate marce di 4 ore con rigenerazioni pure di 4 ore. Per semplicità, nella tabella sono riportati i valori medi di una serie di marce, indicando il numero totale delle marce stesse. Le prove sono state fatte in condizioni presso a poco eguali, per quanto riguarda la temperatura

e la velocità di alimentazione dell'alcool. Riferiremo in altra nota i risultati di prove sistematiche eseguite su un catalizzatore, in condizioni di marcia variabili.

Nella tabella 3 si è indicata come «I resa» la percentuale di alcool trasformato in butadiene in un passaggio sul catalizzatore, con «II resa» la percentuale di alcool effettivamente consumato trasformata in butadiene, tenuto conto cioè di quello passato inalterato e quindi recuperabile.

Risultati delle prove di catalisi.

I risultati delle prove di catalisi, esposti nella tab. III, sono stati suddivisi in gruppi a scopo illustrativo.

a) Catalizzatori vari.

Nel primo gruppo sono raccolte alcune prove eseguite con catalizzatori che pur avendo dato cattivi risultati, hanno messo in luce come le tre proprietà: deidrogenante, disidratante e condensante, variano al variare dei componenti.

Dall'esame della composizione dei gas si può notare infatti

TABELLA 3
Prove di catalisi

Catalizzatore			N. prove eseguite	Temperatura	Velocità alimentazione: cm ³ alcool per l. catalizzatore ed ora	Gas ottenuto					Condensato oleoso % sull'alcool anidro	I resa		II resa		Note	
N.	Componenti	Rapporti in peso				l./kg di alcool anidro	% C ₂ H ₄	% C ₃ H ₆	% C ₄ H ₆	% H ₂		% di alcool trasferito in butadiene rispetto all'alcool totale impiegato	% di alcool trasferito in butadiene rispetto all'alcool effettivamente consumato	Forno	Sperimentatore		
1	SiO ₂ -CuO	1 : 1	2	430°	333	128	21.5	1.3	1.2	61.1	0.0	0.5	1.5	3	C		
2	SiO ₂ -CuO-Na ₂ CO ₃	2 : 1 : 0,04	1	430°	310	221	1.1	3.5	0.0	82.3	0.0	0.0	0.0	3	C		
3	Al ₂ O ₃ -CuO-Bentonite	2 : 1 : 0,7	2	430°	340	492	72.9	5.3	2.7	7.4	1.0	4.6	4.6	3	C		
4	Al ₂ O ₃ -ZnO	3 : 2	2	360-380°	351	421	24.4	3.0	3.2	59.7	n.d.	5.6	n.d.	6	A		
5	Al ₂ O ₃ -ZnO-Na ₂ CO ₃	3,5 : 2 : 0,04	1	390°	378	665	12.0	4.4	3.2	63.4	n.d.	9.0	n.d.	2	A		
6	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Fe ₂ O ₃	3 : 7 : 10	2	400-420°	316	516	36.4	5.6	2.0	41.4	3.6	3.7	4.4	1	A		
7	SiO ₂ -Pb ₃ O ₄	2 : 3	1	355°	333	41	2.4	0.1	0.1	9.9	0.0	0.0	0.0	6	C		
8	Caolino - MgO-ZnO	10 : 4 : 1	3	380-425°	285	344	11.9	1.6	3.3	75.2	9.5	4.8	7.7	1	C		
9	Al ₂ O ₃ -MgO	1 : 4	1	430°	282	493	44.2	15.0	5.0	20.9	2.6	10.4	10.9	2	D		
10	SiO ₂ -MgO (preparato con metodi vecchi)	2 : 3	2	430°	318	192	17.0	7.8	24.4	38.9	3.5	19.8	40.6	3	A		
			5	430°	311	250	17.8	8.3	19.2	45.1	3.6	24.4	35.0	4	A		
			3	430°	295	227	18.9	4.6	24.9	41.5	1.5	23.7	41.1	2	D		
			1	430°	283	307	20.8	13.5	23.3	31.5	4.3	30.5	39.7	2	B		
			2	430°	208	216	21.5	4.4	24.5	41.8	5.6	22.8	40.3	3	B		
			5	435°	316	371	16.6	6.4	18.7	48.0	3.6	28.1	38.4	2	A		
			6	430-435°	328	258	16.8	8.2	29.8	41.3	3.4	27.1	40.6	1	A		
			3	430°	299	381	14.4	7.7	23.3	44.6	4.9	34.4	41.1	2	C		
			3	430°	311	308	17.2	6.3	24.7	39.8	3.5	30.5	43.6	2	D		
			2	430°	301	305	18.1	6.5	24.9	41.3	3.5	31.0	43.3	2	D		
11	SiO ₂ -MgO-CuO (a)	2 : 0,9 : 0,1	2	420°	298	219	20.9	11.1	14.7	44.0	4.1	18.4	25.8	3	C		
12	SiO ₂ -MgO-ZnO (b)	2 : 2,24 : 0,76	2	415°	258	459	n.d.	n.d.	3.7	n.d.	n.d.	6.8	8.7	1	B		
13	SiO ₂ -MgO-ZnO	2 : 1,5 : 1,5	1	365°	184	484	n.d.	n.d.	14.0	n.d.	7.3	28.6	29.9	6	B		
14	SiO ₂ -MgO-ZnO (c)	2 : 1,5 : 1,5	2	365°	236	488	n.d.	n.d.	12.3	n.d.	7.6	25.6	26.9	6	B		
15	SiO ₂ -MgO-Al ₂ O ₃	0,3 : 1 : 0,2	9	420°	275	363	19.9	7.8	20.9	47.5	4.5	32.4	43.1	1	A		
16	SiO ₂ -MgO-Al ₂ O ₃	0,35 : 1 : 0,15	12	420-430°	305	227	10.6	5.9	21.9	50.1	5.8	20.8	21.0	3	A		
			5	410°	343	295	13.7	9,2	19.4	51.3	5.9	24.4	39.2	2	A		
17	Caolino - MgO	1 : 2	4	430-450°	271	322	26.1	8.9	18.0	37.1	4.7	22.5	31.1	5	A		
			4	420°	260	277	24.2	10.1	17.5	38.5	6.0	20.5	32.1	1	A		
18	Pozzolana - MgO-Cr ₂ O ₃	1 : 1 : 0,04	4	420°	311	405	10.8	5.6	18.1	54.9	9.0	31.9	37.2	2	B		
19	SiO ₂ -MgO-Cr ₂ O ₃	2 : 3 : 0,15	7	420°	295	423	10.4	7.0	20.1	52.9	6.9	35.4	41.6	2	B		
20	SiO ₂ -MgO-Cr ₂ O ₃	2 : 3 : 0,11	3	415°	228	407	9.5	7.0	24.7	51.5	4.7	41.9	51.0	2	B		
21	SiO ₂ -MgO (metodo nuovo di preparazione)	2 : 3	6	380°	150	181	11.0	10.9	28.3	42.3	n.d.	23.5	52.6	4	A		
			6	380°	200	166	13.8	9.5	31.1	39.0	n.d.	22.0	59.6	4	A		
			7	380°	300	160	15.9	7.5	30.0	40.7	n.d.	20.5	58.8	4	A		

(a) Miscela MgO-CuO preparata per coprecipitazione dei carbonati basici — (b) Miscela MgO-ZnO preparata per coprecipitazione dei carbonati basici — (c) Impastato con soluzione di NH₃.

Sperimentatori — A) Dr. Cardillo — B) Dr. Giera — C) Dr. Cucci — Dr. Mensi.

in quali casi ha la prevalenza l'azione deidrogenante, dovuta principalmente a CuO ed a ZnO (catalizzatori 1, 2, 5, 8) o quella disidratante data da Al_2O_3 e SiO_2 (catalizzatori 3, 6, 9).

Circa l'azione condensante, caratteristica soprattutto degli alcali, in qualche caso l'aggiunta di carbonato sodico ha migliorato un poco le rese, come ad es. nel catalizzatore $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (catalizzatori 4 e 5). In generale però si osserva che l'aggiunta di carbonato alcalino paralizza l'azione disidratante della silice e della allumina (catalizzatori 2 e 5).

Le rese migliori si sono avute impiegando ossido di magnesio, che raccoglie in sé proprietà deidrogenanti e condensanti. Per tale motivo, per quanto variando la composizione percentuale di alcuni dei catalizzatori esaminati fosse possibile equilibrare meglio le tre azioni specifiche e migliorare quindi le rese in butadiene, si è preferito esaminare più a fondo i catalizzatori a base di silice e magnesio.

b) Catalizzatori silice-magnesia.

Il secondo gruppo comprende prove eseguite in diverse condizioni di temperatura e di velocità di alimentazione con un catalizzatore formato da silice e magnesio. I risultati esposti sono del tutto simili a quelli pubblicati da autori russi e riportati nel già citato libro di TALALAY e MACAR (5). Ciò conferma la supposizione fatta, che i catalizzatori usati da detti autori, e da essi non resi noti, siano costituiti da SiO_2 ed MgO .

Le leggere oscillazioni che si riscontrano nelle rese sono da attribuirsi, oltre che alla già detta diversità dei forni di catalisi impiegati, anche alla varia provenienza dei prodotti usati per la preparazione del catalizzatore ed alla diversa modalità nella preparazione stessa. Su tali modalità di preparazione ritorneremo più avanti.

c) Catalizzatori silice-magnesia con aggiunte deidrogenanti.

Un gruppo di prove riguarda esperienze eseguite con catalizzatori silice-magnesia in cui si è provato a variare l'azione deidrogenante aggiungendo ossido di rame od ossido di zinco che esaltano tale proprietà; conseguentemente si è variata la composizione del catalizzatore, aumentando la proporzione di silice, per equiparare l'azione disidratante.

Il catalizzatore al CuO è stato ottenuto impiegando una miscela CuO-MgO preparata per calcinazione dei carbonati basici coprecipitati. I catalizzatori al ZnO sono stati preparati sia per miscela meccanica dei tre ossidi sia impiegando una miscela ZnO-MgO ottenuta anch'essa dai carbonati coprecipitati. Per quanto non si sia eseguito alcun esame roentgenografico, è molto probabile che in quest'ultimo caso si sia formata una soluzione solida tra i due ossidi.

I risultati sono stati nettamente inferiori a quelli del catalizzatore silice-magnesia per quanto riguarda i catalizzatori con CuO o le miscele meccaniche con ZnO , cattivi per la soluzione solida ZnO-MgO . La presenza del terzo componente diminuisce l'azione condensante dell'ossido di magnesio e quindi la percentuale di butadiene nel gas. Ciò può essere dovuto ad un'azione diluente (minor percentuale di MgO nel catalizzatore) od anche, soprattutto nel caso di formazione di soluzioni solide, ad un'azione deprimente esercitata dall'ossido aggiunto.

d) Catalizzatori silice-magnesia con aggiunte disidratanti.

Un altro gruppo di prove riguarda catalizzatori nei quali alla silice-magnesia si è aggiunta un poco di allumina, in sostituzione di una parte di silice. Nella preparazione del catalizzatore si è impiegato idrato di alluminio proveniente dal processo Bayer. La percentuale di MgO è stata necessariamente aumentata per compensare la maggiore azione disidratante dell'allumina. Tale percentuale risulta buona nel catalizzatore 15, meno buona in quello 16 come si vede oltre che dalla resa, dalla composizione del gas.

Questi catalizzatori hanno dato rese buone, soprattutto il n. 15, del tutto confrontabili con le migliori rese ottenute col catalizzatore silice-magnesia pur operando a temperatura di 10° inferiore a quest'ultimo. Essi hanno però dato una percentuale di prodotti oleosi leggermente più alta, probabilmente per la presenza di un po' di alcali nell'allumina impiegata.

e) Catalizzatori magnesio-silicati.

Un altro gruppo di esperienze riguarda tentativi eseguiti nel senso di sostituire alla silice dei silicati ad azione disidratante. Come tali si sono provati un tipo di caolino boemo, particolarmente puro e quasi esente da ferro, ed una pozzolana pure con solo tracce di ferro; in quest'ultimo caso si è anche aggiunto un poco di ossido di cromo, che come si vedrà più avanti si è dimostrato un ottimo attivatore.

I risultati non sono stati molto soddisfacenti, e le rese sono risultate un poco inferiori alla media di quelle date dal catalizzatore silice-magnesia. Col catalizzatore alla pozzolana pur avendo ridotto il tenore di MgO , si aveva un'azione deidrogenante ancora troppo spinta, come si vede dal tenore forte in idrogeno dei gas, probabilmente per impurezze (Fe_2O_3) presenti nella pozzolana stessa. Il catalizzatore contenente caolino pur avendo un tenore di MgO più elevato aveva invece un'azione disidratante eccessiva (molta etilene nei gas), caratteristica questa evidentemente impartita dal caolino che come è noto è un ottimo catalizzatore disidratante. Anche in questo caso è probabile che variando la composizione del catalizzatore le rese possano essere aumentate. Data però l'incertezza di poter avere con continuità prodotti naturali sempre di eguale composizione, soprattutto per quanto riguarda le impurezze nocive eventuali, non si sono fatte altre prove.

Un particolare interessante circa il funzionamento dei catalizzatori al caolino è che essi dovevano essere calcinati prima dell'uso; il catalizzatore fresco dava altrimenti scarsi risultati perché il caolino non calcinato ha un'attività disidratante minima.

f) Catalizzatori silice-magnesia attivati con ossido di cromo.

Un ultimo gruppo di prove riguarda infine catalizzatori a base di silice-magnesia attivati con ossido di cromo. Essi sono stati preparati impastando la silice e la magnesio con una soluzione diluita di acido cromatico. Tali catalizzatori hanno dato buoni risultati, come si vede dalla tabella, fornendo rese in butadiene del 51% del teorico, per un tenore di Cr_2O_3 del 2 per cento. L'azione attivante dell'ossido di cromo risulta interessante per diversi motivi. Anzitutto perché permette di abbassare la temperatura optimum di catalisi di $10\text{-}15^\circ$ rispetto a quella impiegata per i catalizzatori di sola silice e magnesio; in secondo luogo diminuisce la resa in etilene, mentre aumenta un poco quella in idrogeno nei gas di catalisi; in terzo luogo aumenta il quantitativo di gas prodotto e conseguentemente il valore della prima resa (senza ricupero) diminuendo quindi la quantità di alcool da recuperare e da riportare in ciclo. Per tenori un po' elevati di ossido di cromo, però, aumentano anche le percentuali di condensato o ceroso.

L'attivazione del catalizzatore silice-magnesia con ossido di cromo, come si è detto, è stata brevettata da SZUKIEWICZ nel dicembre 1941 (9); le nostre prove sono però precedenti a tale data, essendo state eseguite fin dal luglio 1940.

L'ossido di cromo, data la modalità di preparazione del catalizzatore, si presenta disperso e combinato con la magnesio sotto forma di cromito. Esso esalta l'azione dell' MgO sia per quanto riguarda la deidrogenazione che la condensazione; inoltre esso stabilizza il catalizzatore nei riguardi dell'invecchiamento.

Il catalizzatore infatti è soggetto a surriscaldamenti notevoli, soprattutto quando, durante la rigenerazione con aria, vengono bruciate le sostanze carboniose formatesi durante la catalisi. Ciò provoca due fenomeni: l'ingrossamento dei granuli cristallini e la reazione tra ossido di magnesio e silice con conseguente diminuzione dell'attività catalitica. L'ossido di cromo, disperso alla superficie dell' MgO impedisce o per lo meno rallenta tali fenomeni, e conseguentemente prolunga la vita del catalizzatore.

g) Prove recenti sui catalizzatori silice-magnesia.

Uno studio sistematico sulle modalità di preparazione del catalizzatore silice-magnesia ha permesso infine di migliorare notevolmente le rese ottenibili con tale catalizzatore.

La silice e la magnesio, impastate con acqua, tendono a combinarsi più o meno tra di loro a seconda delle condizioni di manipolazione e ciò porta ad una variazione nella natura del

catalizzatore e di conseguenza ad una variazione nella sua attività catalitica.

Lo studio completo di tali fenomeni verrà comunicato in una prossima nota. Vengono qui riportate, nell'ultimo gruppo di esperienze, alcune prove eseguite con catalizzatori, nei quali si è curato di ridurre al minimo la reazione tra silice e magnesia. Come si vede, pur operando a temperatura minore, si è ottenuta una resa di catalisi (prima resa) bassa, ma un valore della seconda resa (con ricupero) alta, notevolmente superiore a quella avuta con i catalizzatori precedentemente illustrati.

Conclusioni.

E' stata presa in esame la preparazione del butadiene dall'alcool etilico con catalizzatori misti, formati da una parte disidratante ed una deidrogenante, secondo il processo di LEBEDEV.

Alcune considerazioni sulla natura di tali catalizzatori portano alla conclusione che essi debbano possedere anche una terza funzione, condensante, per favorire la formazione di composti C_4 da composti C_2 .

L'esame termodinamico della reazione ha permesso di stabilire come più probabile il seguente schema, già proposto da Gorin:

alcool etilico $\rightarrow$ acetaldeide $\rightarrow$ (aldolo) $\rightarrow$ crotonaldeide $\rightarrow$
 $\rightarrow$ alcool crofilico $\rightarrow$ butadiene

Lo studio di numerosi catalizzatori ha confermato l'ipotesi della necessità di una funzione condensante, fornita prevalentemente da ossidi basici. Tra i catalizzatori da noi esaminati, quello che ha dato le rese migliori è costituito da silice (componente disidratante) e magnesia (componente deidrogenante e condensante) nel rapporto 2:3. La costituzione di tale catalizzatore è probabilmente poco diversa da quella del catalizzatore impiegato industrialmente in Russia nel processo LEBEDEV.

Prove di aggiunte varie a tale catalizzatore hanno dimostrato che la silice può essere parzialmente sostituita da altri agenti disidratanti (allumina) senza diminuire la resa.

L'aggiunta di piccole quantità di ossido di cromo attiva tale catalizzatore migliorando le rese in butadiene.

Col catalizzatore silice-magnesia, preparato con particolari cautele, in modo da impedire la salificazione dei due componenti, si sono raggiunte rese del 60% sul teorico.

G. NATTA e R. RIGAMONTI

BIBLIOGRAFIA

- (1) W. IPATIEFF — *J. prakt. Chem.* [2] 67, 421 (1903).
- (2) J. OSTROMYSSLENSKI e S. KIELBASINSKI — *Giorn. Soc. russa chim. fis.*, 46, 123 (1914), 47, 1509 (1915); J. OSTROMYSSLENSKI — *Giorn. Soc. russa chim. fis.*, 47, 1472 (1915).
- (3) S. V. LEBEDEV — Brev. URSS 24.303 (conc. 24.11.1931): 35.182 del 29.12.1927 (conc. 31.3.1934); Brev. Fr. 665.917 del 15.12.1928 (conc. 25.9.1929); Brev. Ingl. 331.482 del 30.1.1929 (conc. 30.6.1930).
- (4) P. SABATIER e MAILHE — *Ann. Chim. Phys.* [8], 20, 341 (1910).
- (5) A. TALALAY e M. MAGAT — «Synthetic rubber from alcohol», *Interscience Publishers*, New-York, 1945.
- (6) R. RIGAMONTI — *La Chim. e l'Ind.* 29 (1947).
- (7) S. V. LEBEDEV — *Giorn. Chim. Ser. A. Giorn. chim. gen. (URSS)* 3 (65), 698 (1933).
- (8) — *Chem. Ztg.* 60, 313 (1936).
- (9) W. SZUKIEWICZ — Brev. Ing. 573.631 del 1.1.1943 (prior. U.S.A. 15.12.1941) — Brev. U.S.A. 2.357.855 del 12.9.1944.
- (10) G. S. PARKS e H. M. HUFFMAN — «The free energies of some organic compounds», *The Chemical Catalog Co.*, New-York, 1932.
- (11) C. L. THOMAS, G. EGLOFF e J. C. MORREL — *Ind. Eng. Chem.*, 29, 1260 (1937).
- (12) J. CHIPMAN — *Ind. Eng. Chem.* 24, 1013 (1932).
- (13) F. D. ROSSINI — *Bur. Stand. J. Res.* 13, 192 (1934).
- (14) E. R. GILILAND e T. K. SHERWOOD — *Ind. Eng. Chem.*, 26, 519 (1934).
- (15) R. BENNEWITZ e W. ROSSNER — *Z. Phys. Chem. B.* 39, 126 (1938).
- (16) J. OSTROMYSSLENSKI — *Giorn. Soc. russa chim. fis.*, 47, 1494 (1915).
- (17) JU. A. GORIN — *Giorn. chim. gen. (URSS)* 16, 283 (1946).
- (18) W. J. TOUSSAINT, J. T. DUNN e R. D. JACKSON — *Ind. Eng. Chem.* 39, 120 (1947); W. M. QUATTELBAUM, W. J. TOUSSAINT e J. T. DUNN — *J. Am. Chem. Soc.* 69, 593 (1947).
- (19) S. V. LEBEDEV, JU. A. GORIN e S. N. CHUTOBETZKAIA — *Cauciù sintetico (URSS)* 4 N. 1, 8 (1935).
- (20) H. TROPSCH e W. J. MATTOX — *Ind. Eng. Chem. An. Ed.* 6, 104 (1934).
- (21) H. TROPSCH e A. V. PHILIPPOVICH — *Brennstoff-Chem.* 4, 147 (1923).
- (22) S. DOLDI — «L'analisi dei gas», *I.P.S.T.I.*, Milano 1943, p. 97.