

186
190

GIULIO NATTA

**Le sintesi ad
alte pressioni con ossido
di carbonio di composti
organici ossigenati**

Estratto dalla Rivista
"La Chimica e l'Industria,,

Anno XXXIII - Maggio 1951 - pag. 272

M I L A N O
VIA S. PAOLO, 10

GIULIO NATTA: Le sintesi ad alte pressioni con ossido di carbonio di composti organici ossigenati. (*)

L'ossido di carbonio rappresenta un importante reattivo per sintesi organiche.

I metodi di gasificazione del carbone con ossigeno ed anidride carbonica, degli idrocarburi con ossigeno o con miscele di ossigeno e vapore od ossigeno ed anidride carbonica consentono di ottenere economicamente ossido di carbonio ad alto titolo o miscele con qualsiasi rapporto tra ossido di carbonio ed idrogeno, adatte per le più svariate sintesi organiche.

Tralasciando i procedimenti derivanti dal processo Fischer, che producono complesse miscele di composti organici anche ossigenati, vengono esaminati i procedimenti che consentono di produrre i singoli composti ossigenati con alte rese ed esposte in particolare le ricerche effettuate presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

Oltre alla sintesi del metanolo, che operando a temperature relativamente basse viene realizzata con rese praticamente quantitative, anche la sintesi dell'acido acetico da metanolo e CO è stata ora effettuata con rese quantitative.

Viene inoltre riferito sulle sintesi delle aldeidi e degli alcoli da olefine, CO ed H₂; di esteri da olefine, CO e certi alcoli oppure da eteri ossidi e CO; delle ammidi da ammine,

(*) Relazione letta a classi unite al VI Congresso Nazionale di Chimica - XXIII Congrès de Chimie Industrielle - Milano 17-23 settembre 1950.

CO ed olefine; dell'acrilato e succinato di metile da acetilene, CO e metanolo; di composti organici aventi contemporaneamente funzioni aldeidiche, alcooliche od acide ottenuti per ossosintesi su acidi od alcoli non saturi.

Le olefine, sottoprodotto del cracking o del reforming del petrolio, possono rappresentare un'importante materia prima per la produzione, per reazioni con ossido di carbonio, di una vasta gamma di aldeidi, di alcoli, di esteri, di acidi e loro derivati che interessano il campo dei solventi, dei plastificanti e delle materie plastiche.

L'enorme importanza che ha assunto l'ossido di carbonio come reattivo per sintesi organiche è dovuta a due fattori fondamentali:

- 1) la disponibilità di procedimenti che consentono di produrlo, sia da solo che in miscela con idrogeno, a tutte le desiderate concentrazioni, in grandi quantità ed a bassissimo prezzo.
- 2) l'affermazione di procedimenti che, mediante l'impiego di alte pressioni, consentono di farlo reagire a volontà, secondo diversi schemi determinati, mediante l'impiego di catalizzatori selettivi, sia con solo idrogeno, sia con un gran numero di composti organici appartenenti a serie diverse: può così venire prodotta tutta una gamma di composti organici sintetici, alcuni nuovi per l'industria, ai quali, a causa del basso costo di produzione, si aprono vastissime e nuove possibilità di impieghi pratici.

Da un punto di vista storico possiamo dividere lo sviluppo delle applicazioni industriali del CO nelle sintesi organiche in tre periodi:

Il primo, più antico, limitato all'impiego di pressioni di qualche atmosfera di CO a relativamente bassa concentrazione senza impiego di catalizzatori, si è iniziato alla fine del secolo scorso con la produzione sintetica di formiati ed ossaiati. Tali produzioni, che con qualche perfezionamento continuano anche ora, sono rimaste limitate in un ambito di produzioni quantitativamente modeste.

Il secondo periodo, iniziatosi dopo la prima guer-

ra mondiale, si è affermato dopo la scoperta di catalizzatori selettivi, con l'impiego di gas di sintesi estremamente puri e di pressioni che in alcuni casi raggiungono le centinaia di atmosfere. Esso ha consentito di realizzare, attraverso l'idrogenazione catalitica dell'ossido di carbonio, delle produzioni sintetiche di massa di idrocarburi e di alcoli. Per dare un'idea dell'importanza che hanno assunto i procedimenti affermatosi in tale periodo, basti accennare al fatto che nella sola Germania il consumo di CO e H_2 per sole sintesi organiche ha raggiunto durante la guerra il quantitativo di 6 miliardi di m^3 /anno per la produzione di circa un milione di tonnellate di idrocarburi e di alcoli. La sola sintesi del metanolo assorbe negli Stati Uniti oltre un miliardo di m^3 /anno di gas di sintesi.

Il terzo periodo, iniziatosi nell'ultimo decennio, è quello che presenta maggiore interesse per il chimico organico. Sulla traccia delle sintesi iniziate da REPPE e da ROELEN con catalizzatori contenenti metalli capaci di fornire metallocarbonili, si è aperta una via a nuove sintesi importantissime di composti pregiati, alcoli, aldeidi, acidi liberi, esteri, diacidi, ecc. Mediante tali sintesi una o più molecole di ossido di carbonio entrano in composti organici non saturi od in composti ossigenati elevandone di una o più unità il numero di atomi di carbonio.

Alcuni prodotti sintetici, ottenibili per tale via, non si potevano prima produrre praticamente che attraverso procedimenti complessi e costosi. I nuovi processi di sintesi con il CO possono consentire oggi di produrli in grande massa ed a costi bassi. E' soprattutto su queste nuove ed interessanti sintesi di composti ossigenati che verterà questa mia comunicazione, esponendo in particolare gli argomenti di cui ci siamo occupati nelle nostre ricerche sperimentali. Tralascerò il campo, pure importante, di tutti quei procedimenti che sono derivati dal processo FISCHER-TROPSCH di semplice idrogenazione del CO , che, pur portando alla formazione, per reazioni a catena, di complesse miscele di idrocarburi, di alcoli ed altri composti organici ossigenati, hanno come scopo principale la produzione di idrocarburi.

Produzione dell'ossido di carbonio o di miscele di CO e H_2 ad alto titolo.

Il primo presupposto per lo sviluppo industriale dei processi di sintesi organiche, che impiegano ossido di carbonio, è la sua produzione, da solo od in miscela con H_2 , a basso costo, ad alto titolo e ad elevata purezza, per quanto riguarda certe impurezze nocive per la catalisi. Ci intratterremo perciò brevemente anche su questo argomento.

Mentre per la sintesi dei formiati non sono richieste caratteristiche particolari di purezza e di concentrazione poichè si tratta di processi non catalitici, tali requisiti sono invece fondamentali per i processi catalitici sviluppatisi successivamente. Una maggiore concentrazione e purezza del CO offre dei vantaggi, anche nella sintesi dei formiati, perchè consente una riduzione della pressione di esercizio, l'impiego di soda in soluzione, una più completa utilizzazione dei gas reagenti, ma non ha una importanza fondamentale. Per altre sintesi organiche la purezza del gas deve essere altissima, ad es. il tenore di zolfo non deve superare 2-3 mg per m^3 , corrispondenti a quantitativi dell'ordine di grandezza di qualche milionesimo in peso.

Sebbene l'ossido di carbonio sia un sottoprodotto di molte produzioni industriali metallurgiche ed elettrotermiche, tali fonti hanno avuto sinora limitate applicazioni nell'industria chimica. I tentativi di ricupero del CO , sottoprodotto dei processi elettrotermici di produzione di leghe metalliche o di carburo di calcio, non hanno avuto fortuna a causa delle difficoltà di ottenere per questa via del CO ad alto titolo ed a causa dell'andamento spesso stagionale di tali lavorazioni. In genere l'impiego di tali gas, quando vengono recuperati, resta limitato a scopi termici.

Per la produzione di miscele di CO e H_2 povere in inerti (CH_4 , N_2) i processi oggi più interessanti sono quelli autotermici basati sull'impiego di ossigeno. Sol tanto nel caso del metano, che è più facilmente depurabile dai composti solforati, i vecchi processi endotermici di conversione catalitica con vapore a $700-750^\circ$ su catalizzatori al Ni , possono ancora competere economicamente, in particolare per piccoli e medi im-

pianti, con i processi autotermici con ossigeno.

E' oggi praticamente possibile, partendo sia da combustibili solidi, sia da idrocarburi liquidi o gassosi, ottenere gas ad alto titolo in CO ed H_2 con processi autotermici. Il consumo di ossigeno per m^3 di CO ed H_2 prodotto è praticamente lo stesso, qualunque sia la materia prima impiegata, e non incide che limitatamente (per 1,5-3 L/ m^3) sul costo del gas prodotto quando si considerino produzioni di molte migliaia di m^3/h .

Produzione di miscele di CO e H_2 mediante processi autotermici con ossigeno.

Materia prima	Rapporto $H_2 : CO$	Consumo di O_2 per Nm^3 $CO + H_2$	Consumo di materia prima per Nm^3 di CO e H_2
Coke metallurgico	0,9-1,3	0,25	0,5 kg
Antracite	1-1,5	0,22	0,45-0,50 »
Metano	1,8-2	0,26	0,37-0,38 Nm^3
Gas di cokeria	3-3,5	0,15	0,70 »
Petrolio	1,1-1,2	0,26-0,27	0,30-0,32 kg

Il minor consumo di O_2 nella conversione del gas di cokeria è apparente, perchè già parte dell'idrogeno preesiste nel gas di partenza, mentre, se riferiamo il consumo al metano convertito, esso risulta più alto che negli altri casi.

Nel caso della gasificazione di combustibili solidi più ricchi in materie volatili dell'antracite i costi di costruzione, di esercizio e di manutenzione degli impianti sono molto maggiori che negli altri casi, perchè, quando si intende produrre dei gas di sintesi poveri in inerti e contenenti non più di 1% di metano ed altri idrocarburi, occorre installare dei dispositivi che consentano la piroschissione completa delle materie volatili. Inoltre nella gasificazione di combustibili solidi si ha un certo consumo di vapore (0,5-0,7 m^3 per m^3 di gas prodotto), mentre nella conversione autotermica del metano, del gas di cokeria e dei gas di raffineria il consumo di vapore vivo può essere praticamente eliminato e nel caso di combustibili liquidi limitato a quantità facilmente ottenibili col ricupero del calore sensibile di gas prodotti.

Nella gasificazione del carbone in gasogeni a letto

fisso, variando il rapporto O_2/H_2O si può variare il rapporto H_2/CO nel gas prodotto entro valori che variano da 1,5 a 0,9. Solo con carboni molto reattivi tale rapporto può avvicinarsi a 1,8. In genere è conveniente ricorrere ad una parziale conversione del CO in idrogeno con vapore come mezzo per aumentare il rapporto H_2/CO , perchè esso rappresenta anche un sistema semplice ed efficace per convertire certi composti organici dello zolfo in idrogeno solforato più facilmente eliminabile.

Numerosi sono i processi di depurazione fine dello zolfo, senza ricorrere alla conversione, ed i più efficaci sono quelli per via secca su masse depuranti a temperature di 200-350°.

A quanto mi risulta, il primo impianto industriale, impiegato per sintesi organiche, di gasificazione con O_2 in gasogeni a letto fisso e senza fusione di ceneri, è stato quello che avevo installato nel 1929 al Coghinas.

In Germania la I. G. FARBENINDUSTRIE ha iniziato nel 1930 a Leuna la gasificazione con O_2 in gasogeni Winkler, a letto fluido, e solo nel 1931 ha iniziato le prove in gasogeni a letto fisso (1). Poichè la gasificazione in gasogeni a letto fisso richiede coke o carbone di legna o carboni non agglomeranti e non può essere applicata a carboni agglomeranti, una serie di ricerche era stata effettuata successivamente in Germania e negli U.S.A. per gasificare combustibili in polvere di qualsiasi natura. I processi KOPPERS, che apparivano molto interessanti, basati sulla gasificazione con ossigeno, in presenza di vapore preriscaldato a 1000°, di carboni di qualsiasi tipo, purchè in polvere secchissima, non hanno avuto sinora le numerose applicazioni che si potevano prevedere, a causa della complessità e dell'elevato costo di impianto, della necessità di fornire calore dall'esterno per il preriscaldamento del vapore.

Nelle condizioni attuali i processi più economici appaiono quelli di conversione del metano e di gas naturali o, in mancanza di questi, di residui petroliferi. Le condizioni per la conversione del metano con os-

(1) SABEL, B.I.O.S., Final report 199, Item 30, H. M. Stationery Office, Londra (1945).

sigeno erano già state previste in un lavoro mio e di PIONTELLI del 1937 (2). I successivi risultati pratici hanno completamente confermato le nostre previsioni.

Tali processi si sono sviluppati in particolare negli U.S.A., dove il 77% del metanolo viene prodotto per sintesi da gas ottenuti per conversione dei gas naturali, e solo il 20% da coke. In Italia la conversione del metano è stata studiata e viene già applicata dalla Soc. MONTECATINI per la produzione di idrogeno. Non entro in maggiori dettagli su questi argomenti, perchè già sono stati trattati dall'ing. FAUSER in questo stesso congresso nella sua brillante esposizione sulla produzione di idrogeno per la sintesi dell'ammoniaca.

Mentre per l'idrogenazione del CO occorrono miscele di CO e H_2 , per certe sintesi organiche occorre CO ad alto titolo senza o con poco idrogeno.

I vecchi e numerosi tentativi di produrre solo CO ad alto titolo per gasificazione del carbone con ossigeno in assenza di vapore hanno avuto limitati sviluppi, perchè presentano un basso rendimento termico e richiedono gassogeni a fusione di ceneri di esercizio costoso, inoltre richiedono un elevato consumo di ossigeno (circa $0,55 \text{ m}^3$ per m^3 di CO prodotto).

Il problema è stato risolto in modo molto semplice per gasificazione del carbone con miscele di CO_2 ed O_2 . Il CO risulta prodotto in parte nella reazione esotermica di combustione del carbone ed in parte per la reazione endotermica di riduzione di CO_2 a CO. Il primo impianto industriale di questo tipo, applicato per sintesi organiche, è, a quanto mi risulta, quello che ho proposto e progettato in collaborazione con la Soc. MONTECATINI ed ho messo in marcia nel maggio 1940 a Visp nel Vallese (3). Tale impianto, a causa della deficienza di carbone in Svizzera durante la guerra, era stato costruito per produrre metanolo utilizzando il CO_2 sottoprodotto della produzione del nitrato di calcio e di idrogeno elettrolitico. La gasificazione con CO_2 e O_2 a Leuna, a quanto risulta dai BIOS, è stata iniziata dalla I. G. FARBENINDUSTRIE solo più tardi nel gennaio 1941 (4).

(2) NATTA e PIONTELLI, *Chimica Industria* 19, 177 (1937).

(3) G. NATTA, *Chimica Industria* 24, 389 (1942).

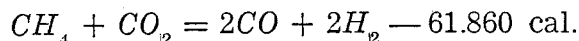
(4) v. nota (1).

Dai nostri risultati di esercizio di fabbrica, che, a causa del migliore carbone impiegato, sono più favorevoli di quelli di Leuna, risulta che per produrre 1 Nm³ di CO occorrono, a seconda della temperatura di esercizio, 0,43-0,45 kg di carbonio nel combustibile, 0,50-0,60 m³ di CO₂ e 0,26-0,28 m³ di ossigeno.

La disponibilità di metano naturale rende interessante lo studio di procedimenti che consentono di impiegarlo per la produzione di gas più ricchi in CO di quelli che si ottengono per conversione endotermica con vapore ($H_2 : CO = \text{circa } 3$) od autotermica con ossigeno ($H_2 : CO = 1,8-2$).

Nella figura 1 sono raccolti dei dati, che ho calcolato con NEGROMANTI, e che ci riserviamo di pubblicare più dettagliatamente a parte, sulla conversione del metano con O₂ e CO₂. In essa sono indicati i preriscaldamenti teorici, senza tener conto dei disperdimenti termici, per raggiungere una temperatura di reazione di 1300 °C.

La reazione con CO₂



è un poco più endotermica di quella con H₂O:



ma cionondimeno il consumo di O₂ per m³ di CO + H₂ è di ben poco superiore, qualora si operi con CO e CH₄ preriscaldati, di quello che si avrebbe operando con solo CH₄ e O₂.

Variando il rapporto CO₂ : CH₄ è possibile teoricamente ottenere qualsiasi rapporto tra CO e H₂ compreso tra 1 e 2, con un consumo di ossigeno che varia, a seconda del preriscaldamento previsto del metano e del CO₂, tra 0,6 e 0,7 m³ per m³ di gas prodotto.

Un'ulteriore fonte di CO, che interessa più direttamente l'industria chimica, è il CO recuperato dal lavaggio cuproammoniacale dei gas convertiti per la sintesi dell'ammoniaca. Tale CO normalmente ha un titolo del 65-85% che può essere elevato ad oltre il 95%, se la degasazione della soluzione cuproammoniacale viene effettuata con particolare attenzione (ad es. in più fasi) o se, interessando l'utilizzazione del CO, la conversione viene effettuata in modo meno spinto.

L'idrogenazione del CO.

Come già ho accennato, tralascio il campo della sintesi degli idrocarburi (processo FISCHER-TROPSCH e derivati) che da sola richiederebbe una trattazione amplissima. Essa presenta scarso interesse per l'Italia perchè il costo e la natura delle materie prime di cui possiamo

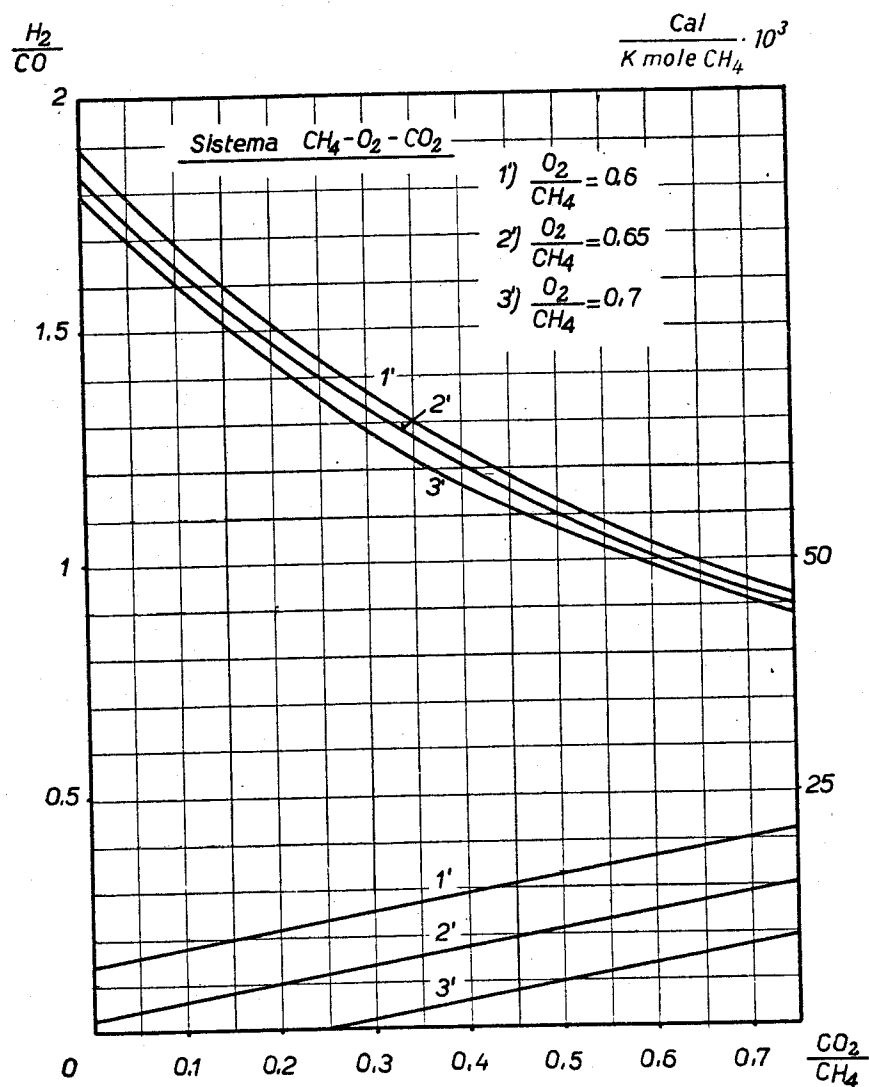


Fig. 1.

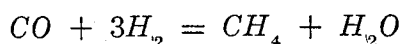
disporre non permette di produrre per sintesi idrocarburi a condizioni economicamente favorevoli. La sintesi FISCHER potrà forse interessare per la produzione di prodotti pregiati, ad es. paraffine ad alto punto

di fusione, olefine lineari da usarsi come intermedi per l'industria chimica, qualora i continui sviluppi e perfezionamenti e l'impiego di catalizzatori in sospensione dovessero consentire di ridurre notevolmente gli elevati costi di impianto che si avevano coi vecchi procedimenti germanici a catalizzatore fisso.

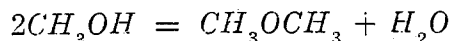
Tra i numerosi processi derivati dalla sintesi FISCHER particolare interesse può presentare il processo « Sinolio » della I. G. FARBENINDUSTRIE, perchè fornisce un prodotto di reazione contenente circa il 50% di alcoli lineari primari. Le rese in alcoli, che non raggiungono i 100 grammi per m³ di gas d'acqua, e la complessità delle miscele prodotte sono tali da non lasciare prevedere per tale processo immediate applicazioni da noi.

Dedicherò più attenzione alla sintesi del metanolo. L'importanza di tale sintesi è dimostrata dal fatto che il 97% del metanolo è prodotto negli U.S.A. per sintesi da miscela di CO e H₂. La sua produzione negli S.U.A. ha raggiunto, secondo EGLOFF, nel 1948 le 450.000 t/anno ed ha quasi eguagliato, come quantità, quella dell'alcole etilico (470.000 t, calcolato anidro).

Non tutti gli impianti, dai dati che dispongo, hanno però raggiunto lo stesso grado di perfezione. Dal 1922 ad oggi sono stati realizzati notevoli perfezionamenti, dovuti non soltanto alla maggiore resistenza e selettività dei catalizzatori ed alla maggiore potenzialità degli apparecchi di reazione, ma soprattutto ai migliorati scambi termici, alla più perfetta regolazione della temperatura. Le reazioni secondarie, quali la formazione di metano,



che è termodinamicamente più favorita, possono venire completamente eliminate. Inoltre viene quasi eliminata la formazione di etere metilico, che era provocata dall'impiego di catalizzatori contenenti dei promotori ad azione disidratante:



Diamo ad es. i consumi e la purezza del metanolo grezzo come è variata in impianti costruiti con procedimenti studiati in Italia.

Anno	Consumo $CO + H_2$ m ³ per kg di metanolo	Pressione parz. $CO + H_2$	Tit. metanolo greggio
1929	2,5-2,7	300-400 At	90-92%
1939	2,4-2,5	180-200 »	92-95%
1949	2,2	100-200 »	98,5-99%

Il titolo sopra indicato si riferisce al prodotto greggio di sintesi, come proviene dai separatori ad alta pressione, dal quale per rettifica è possibile ottenere un metanolo ad un titolo del 99,9%. Tale alta purezza del metanolo greggio raggiunta in impianti industriali rappresenta un progresso sensibile avvenuto nell'ambito dell'industria, mentre tutti i lavori scientifici pubblicati, che si riferiscono a ricerche di laboratorio, descrivono produzione di metanolo ad un titolo non altissimo, per la presenza di altri composti organici ossigenati e di acqua. In una pubblicazione americana del dicembre 1948 (5) viene indicato come titolo del metanolo sintetico greggio ottenuto con gas esenti da CO_2 , il 95%. Tale titolo scende al 75-80% quando la sintesi viene effettuata con miscele contenenti molto CO_2 , il cui impiego per la minor endotermicità della sintesi facilita i problemi relativi alla eliminazione del calore di reazione.

Gli ultimi dati di alte rese della precedente tabella si riferiscono ad un impianto, la cui apparecchiatura interna di sintesi è stata costruita in Italia e che ho messo in marcia nel 1949 a Rio Terceiro in Argentina. Tale impianto, come la massima parte degli impianti europei, produce il gas di sintesi per gasificazione del carbone con ossigeno. All'avviamento, per un ritardo nella fornitura dell'ossigeno, ho dovuto mettere in marcia l'impianto e farlo funzionare temporaneamente con gas prodotto per gasificazione con aria. E' interessante segnalare come l'impianto di sintesi ad alta pressione ha funzionato con gas di alimentazione contenenti il 45% di inerti ($CH_4 + N_2$) e con gas di circolazione contenenti sino ad 80% di inerti. In tali condizioni la pressione parziale del $CO + H_2$ era di soltanto 60 atm e malgrado ciò il funzionamento del-

(5) M. L. KASTENS, *Ind. Eng. Chem.* 40, 2230 (1948).

l'impianto è stato regolarissimo ed elevata è stata la purezza del prodotto malgrado la quantità di inerti. Soltanto risultava ridotta la potenzialità dell'impianto. Tali risultati sono stati ottenuti per un esercizio dell'impianto a temperatura bassa con catalizzatori a base di ossidi.

Numerosi brevetti e pubblicazioni considerano la sintesi del metanolo a temperature basse, ma con catalizzatori attivissimi a base di rame metallico, che lavora a temperature di 300° in condizione in cui l'equilibrio è molto più favorevole. La sensibilità di tali catalizzatori ai veleni, ai surriscaldamenti ed il loro rapido invecchiamento si sono opposti, a quanto mi risulta, alla loro pratica applicazione.

La sintesi del metanolo era stata adottata in Francia anche come mezzo per depurare l'idrogeno ottenuto per conversione del CO da usarsi per la sintesi della ammoniaca, in particolare col processo CLAUDE che opera ad altissime pressioni. Gli americani applicarono pure tale metodo di depurazione e lo considerano come il loro principale apporto nel campo della sintesi del metanolo.

I recenti perfezionamenti della sintesi del metanolo che consentono, lavorando a temperature più basse e

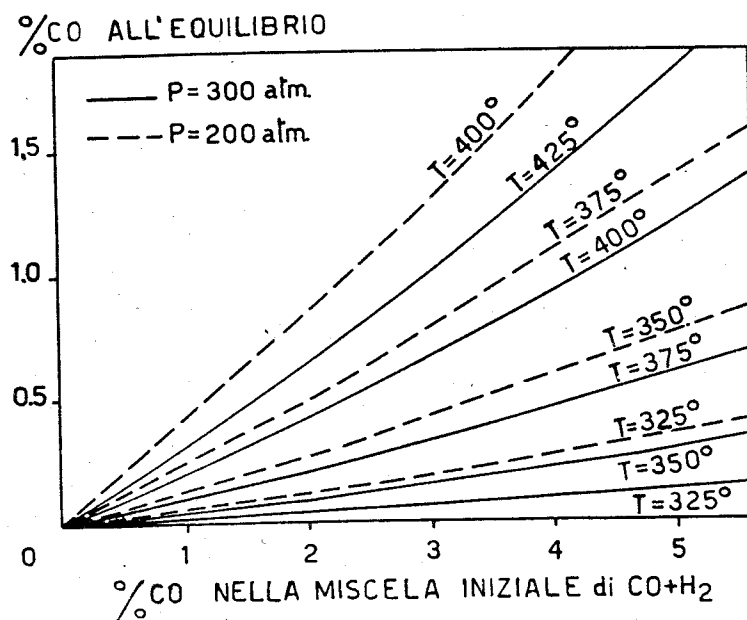


Fig. 2 - Sintesi del metanolo come sistema di depurazione dell'idrogeno dall'ossido di carbonio.

costanti e con adatti recuperi di calore, un esercizio autotermico anche con gas contenenti inizialmente meno del 1,5-2% di CO , possono permettere di applicare la sintesi del metanolo come sistema di depurazione parziale del CO anche in impianti operanti a pressioni non altissime.

Nella fig. 2 è indicato il tenore di equilibrio del CO , partendo da miscele a diversi tenori iniziali di CO . Tali dati sono calcolati tenuto conto delle fugacità dei componenti.

La sintesi di alcoli superiori al metilico da CO e H_2 è stata applicata in Germania su larga scala. In Italia, pur essendo stata tecnicamente risolta, è stata effettuata solo in passato in proporzioni limitate. Essa presenta l'inconveniente di fornire una miscela complessa di alcoli superiori, di cui il maggior componente, l'alcole isobutilico, può raggiungere il 50% (6). Non può essere infatti indirizzata nel senso di produrre un unico prodotto, perchè il meccanismo della trasformazione del metanolo in alcoli superiori è basato su una catena di reazioni, le quali proseguono trasformando gli stessi alcoli che si intendono produrre. Non è perciò possibile condurre la sintesi limitando la produzione ad un unico alcole superiore al metilico.

Oggi i processi di ossosintesi, di cui parleremo in seguito, permettono di ottenere gli alcoli butilici primari in modo molto più economico dal propilene per reazione con CO e H_2 , mentre l'alcole butilico secondario è ottenuto ancor più facilmente ed economicamente per idratazione del butilene.

* * *

Il maggiore impiego del metanolo è quello della produzione di formaldeide. Appaiono interessanti, a tale proposito, i processi americani di ossidazione del metanolo a bassa temperatura ($250^\circ C$) che, operando con catalizzatori costituiti da ossidi e con un forte eccesso di aria, oltre il limite di esplosività delle miscele, hanno eliminato l'inconveniente del riciclo del

(6) G. NATTA e R. RIGAMONTI, *Giorn. Chim. ind. applicata* 14, 217 (1932); G. NATTA, *Oesterr. Chemiker Zeitung* 40, 162 (1937).

metanolo inalterato, ottenendosi la completa trasformazione in un unico passaggio con rese superiori al 90% (7). In Germania la I. G. ha ottenuto lo stesso risultato, ma con rese leggermente più basse, diluendo il metanolo con vapore acqueo.

Un impianto moderno di formaldeide non solo non richiede nessun consumo di vapore, ma anche può fornire come sottoprodotto una certa produzione di vapore recuperando il calore sottratto nel raffreddamento degli apparecchi di catalisi. La semplicità e l'alta resa dei nuovi processi di ossidazione del metanolo rendono oggi dubbia la convenienza della produzione diretta di formaldeide per ossidazione catalitica del metano o di altri gas naturali.

Da un kg di metano, attraverso la conversione auto-termica a CO e H_2 e la sintesi del metanolo, si può ottenere circa 1 kg di formaldeide considerata al 100%. Invece nell'ossidazione diretta del metano la resa in ogni operazione è molto bassa (2-3%), e perciò sono richiesti impianti molto voluminosi a causa delle grandi masse di metano ricircolante. Inoltre la formaldeide è prodotta ad un titolo molto basso (circa 8%) cosicchè occorre una costosa e non facile concentrazione per rettifica. La distillazione a pressione ordinaria non permette di arricchire la soluzione di formaldeide, che forma con acqua dei composti dissociabili. Distillando a pressione ridotta, una concentrazione delle soluzioni diluite è possibile ma economicamente proibitiva perchè occorre un elevato consumo di vapore.

Operando a pressioni e temperature elevate i composti idrati della formaldeide si dissociano e la formaldeide passa in testa nella rettifica. Il consumo di vapore è ridotto, ma maggiori sono i pericoli di decomposizione della formaldeide.

Negli U.S.A., dove pure esistono impianti per la produzione di formaldeide per ossidazione diretta di gas naturali contenenti etano e propano, la massima

(7) V. E. MEHARG, H. ADKINS, *Brev. U.S.A.* 1.913.404 - 1.913.405 (13.6.1932); *Brev. Canadese* 367.698 (3.8.1937); H. R. ARNOLD, *Brev. U.S.A.* 2.320.253 (25.5.1943); W. F. BRONDYKE, J. A. MONIER, *Brev. Inglese* 589.292 (17.6.1947); DU PONT Co., *Brev. Inglese* 593.837 (27.10.1947).

parte della formaldeide è ancora oggi prodotta per ossidazione del metanolo di cui si consumano a tale scopo circa 200.000 t/anno. Malgrado l'apparente semplicità dei processi di ossidazione diretta degli idrocarburi, la necessità di ricicli, oppure di operare con forti diluizioni di vapore, la complessità degli impianti di frazionamento e rettifica rendono il costo e l'esercizio degli impianti superiore a quanto può apparire ad un esame superficiale. Il solo impianto di Bishop nel Texas della Celanese Co. di ossidazione degli idrocarburi è costato ben 20 milioni di dollari, nel 1945-46.

Una produzione economica di formaldeide consentirà notevoli sviluppi nelle sue applicazioni. Basti accennare tra le nuove sintesi, che oggi diventano attuali, alla produzione, per condensazione con acetilene o con aldeidi superiori, di tutta una serie di alcoli bivalenti e trivalenti con tutti gli ossidrili primari.

Sintesi delle aldeidi.

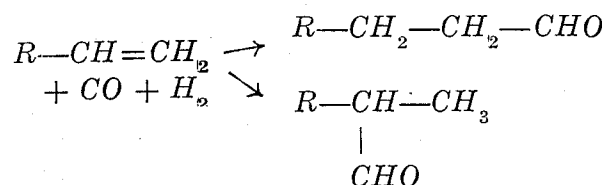
Abbiamo precedentemente già accennato alla produzione della formaldeide che viene ottenuta da CO ed H_2 attraverso la produzione intermedia di metanolo con perdite di metà dell'idrogeno assorbito nella sintesi di quest'ultimo. Una produzione diretta di formaldeide da CO non appare termodinamicamente possibile a meno di non poter disporre di un catalizzatore selettivo che idrogeni il CO a formaldeide senza idrogenare la formaldeide a metanolo.

La seconda reazione è però termodinamicamente molto più favorita della prima, nelle condizioni in cui essa sarebbe possibile, ed anche dal punto di vista cinetico risulta molto più rapida impiegando i catalizzatori che provocano la prima. La formaldeide nella idrogenazione diretta del CO non si ritrova perciò che in tracce. Non si conosce ancora nessuna via per ottenere direttamente formaldeide da una mole di CO ed una di H_2 , ed il problema non appare risolvibile. La facile identificazione della formaldeide, anche se presente in tracce, aveva illuso molti sperimentatori sulla possibilità di tale sintesi diretta che non ha luogo che con rese bassissime.

Tra le nuove sintesi sviluppate nell'ultimo decennio

un particolare interesse presenta quella delle aldeidi superiori all'acetica attraverso l'ossosintesi. Tale reazione è stata trovata casualmente dai tecnici della RUHR-CHEMIE nel tentativo di aumentare le rese in benzina nel processo FISCHER attraverso la ricircolazione delle olefine basse sottoprodotte.

Sebbene già precedentemente sia stata rilevata la formazione di aldeidi per reazione di olefine con CO e H₂ in un lavoro americano nel 1930 (8) le prime notizie di un processo che fornisca rese alte in aldeidi (ossosintesi) e che presenti pratiche prospettive, si devono ad un brevetto di ROELEN del 1938 (9). La reazione fondamentale



che in generale può fornire due aldeidi, avviene a temperatura relativamente bassa (100-180 °C) ed a pressioni elevate.

Già in una mia pubblicazione del 1942 ed in lavori successivi (10) avevo esaminata la reazione dal punto di vista termodinamico. Avevo rilevato come l'ossosintesi sia termodinamicamente meno favorita dell'idrogenazione delle olefine ad idrocarburi; cionondimeno l'azione avvelenante del CO sui catalizzatori metallici di idrogenazione consente di fare avvenire l'ossosintesi evitando l'idrogenazione diretta.

Per quanto riguarda i prodotti di reazione, i rapporti, nel caso che si parta da idrocarburi, tra le due aldeidi possibili, variano a seconda del tipo di olefina impiegata. Solo per l'etilene, per il cicloesene e per altre olefine simmetriche si ottiene per sintesi una sola aldeide.

La reazione di ossosintesi è di carattere generale e può essere applicata a tutti gli idrocarburi olefinici

(8) SMITH, HAWK, GOLDEN, *J. Am. Chem. Soc.* 52, 3227 (1930).

(9) *Brev. Belga* 436.625 (1939) - *Chem. Zentr.* 112, I, 1354 (1941).

(10) G. NATTA, *Chimica Industria* 24, 389 (1942); G. NATTA, P. PINO, E. BEATI, *Chimica Industria* 31, 111 (1949).

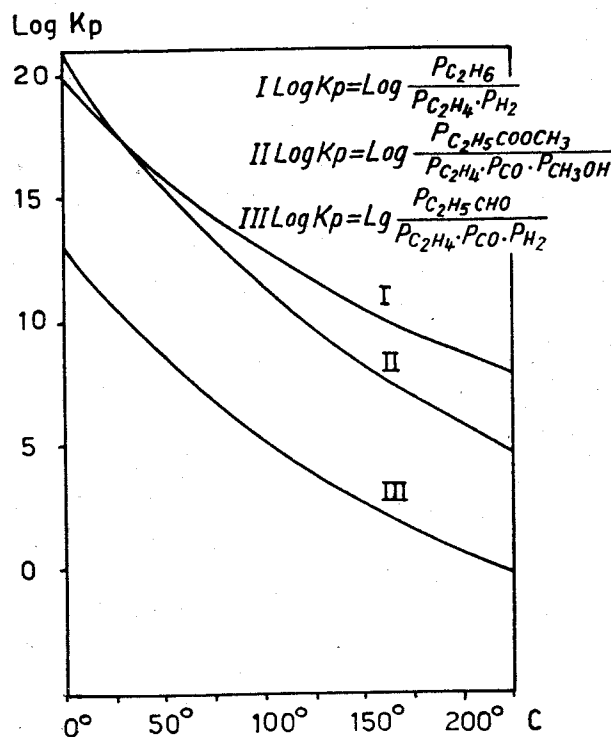


Fig. 3 - Costanti di equilibrio della reazione di ossosintesi, carbossilazione ed idrogenazione dell'etilene.

a meno che non intervengano impedimenti sterici, ad es. presenza di due atomi di carbonio quaternario in vicinanza del doppio legame.

I composti tipicamente aromatici non partecipano all'ossosintesi, ma possono reagire quando una parte della molecola assume carattere olefinico o quando si tratta di composti eterociclici a carattere aromatico. Noi abbiamo infatti ottenuto la reazione di ossosintesi con alte rese sulla diidronaftalina. Recentemente negli U.S.A. è stato ottenuto l'alcole tetraidrofurfurilico da furano (11) e nel nostro Istituto è stato osservato da PINO che la reazione è applicabile anche alla piridina.

Le più interessanti applicazioni dell'ossosintesi riguardano però il vasto campo dei composti olefinici.

Numerose ricerche sono state effettuate da noi su olefine lineari e cicliche, su composti terpenici ed anche

(11) *Brev. Inglese* 614.010 (1948) - *Am. Chem. Abstracts*, 42, 4196 (1948).

su poliolefine macromolecolari (quali la Buna 32) con formazione in quest'ultimo caso di polialdeidi e polialcoli ad elevatissimo peso molecolare (12). Da prove su olefine sostituite è risultata la notevole azione orientante di certi gruppi, ad es. di quelli carbossilici, quando si trovino in vicinanza dei doppi legami.

L'ottenimento di singole aldeidi pure per ossosintesi, nel caso che si parta da olefine asimmetriche, incontra in generale difficoltà perchè si ottengono due aldeidi isomere in rapporti che variano a seconda del tipo di olefine e delle condizioni di lavoro. Partendo da α -olefine a catena normale tale rapporto varia tra 1 e 2. Nostre prove, non ancora pubblicate, hanno dimostrato che la presenza di solventi polari può influire spostando il rapporto tra aldeidi normali ed α -metilaldeidi. Le difficoltà di separazione degli isomeri non sono però notevoli sinchè si considerino olefine sino a 5 atomi di carbonio. Per olefine più elevate le difficoltà aumentano, tanto che alcuni (13) prevedono che una applicazione dell'ossosintesi per la produzione di aldeidi pure presenti in tali casi minori prospettive. Ciò può essere vero per le α -olefine a catena normale, ma vi sono però, oltre alle olefine simmetriche, alcune ramificate per le quali l'ossosintesi porta alla formazione di una sola aldeide. L'isobutilene fornisce praticamente soltanto l'aldeide α -metilbutirrica e solo minima quantità di aldeide trimetilacetica.

L'isottene (diisobutilene) che è una miscela di due isomeri, che differiscono per la posizione del doppio legame, fornisce una sola aldeide nonilica, il 3,5,5-trimetilesanale (14).

Tale comportamento di certe aldeidi ramificate è dovuto agli impedimenti sterici che impediscono che la formilazione avvenga in posizione corrispondente ad un atomo di carbonio terziario.

Alcuni autori olandesi, KWANTES, KEULEMAN e VAN BAVELE (15) hanno applicato l'ossosintesi su diversi idrocarburi olefinici diversamente ramificati giungen-

(12) G. NATTA e P. PINO, *Chimica Industria* 31, 109 (1949).

(13) SHERWOOD, *Petroleum Processing* 4, 794 (1949).

(14) *Chem. Eng. News* 27, 234, 245, 695 (1949).

(15) *Rec. Trav. Chim.* 67, 298 (1948).

do a delle regole che appaiono di carattere generale.

Nel caso che entrambi gli atomi di carbonio del doppio legame siano ramificati, l'ossosintesi non ha luogo del tutto od avviene con grande lentezza in seguito a migrazione del doppio legame. Tali migrazioni sono anche possibili nell'ossosintesi su α -olefine, con catalizzatori al cobalto (16), ma operando a basse temperature sono trascurabili. Cercando con le olefine molto ramificate di effettuare l'ossosintesi in condizioni più drastiche, ad es. a più alte temperature o con maggiori tempi di reazione, si ha l'idrogenazione dell'olefina a paraffina. Tale idrogenazione nelle normali condizioni dell'ossosintesi non ha luogo che in grado minimo, nel caso che si parta da olefine basse o da olefine alte non ramificate, anche quando si operi con forti eccessi di idrogeno (ad es. come aveva osservato ROELEN con miscele gassose contenenti il 6% di CO e 80% di H_2). Nei composti terpenici l'ossosintesi ha luogo, ma è meno facile evitare una parziale idrogenazione.

Da ricerche non ancora pubblicate che ho effettuato in collaborazione con BEATI e PALEARI risulta, ad es., che nel caso dei polimeri del propilene superiori al trimero, ottenuti nella polimerizzazione in presenza di acido fosforico, che sono costituiti da una miscela di isomeri più o meno ramificati, solo il 70-80% circa di essi reagisce nell'ossosintesi ed il resto, insistendo nella durata della reazione, si trasforma in gran parte in idrocarburi saturi. Nel caso invece dei dimeri del propilene essi reagiscono fino a trasformazione del 95% delle olefine presenti.

Per quanto riguarda le possibili applicazioni industriali dell'ossosintesi è da tener presente che prima d'ora solo due aldeidi erano prodotte industrialmente su larghissima scala, la formica e l'acetica. Le altre aldeidi, quali la propionica e la butirrica, venivano prodotte per deidrogenazione od ossidazione catalitica dei corrispondenti alcoli, cosicchè il loro costo risultava molto elevato. Anche i processi usati in Germania di produzione di aldeide butirrica per idrogenazione se-

(16) ASINGER, *Ber.* 75 B, 1247 (1942).

lettiva dell'aldeide crotonica ottenuta per condensazione dell'acetaldeide, rappresentano una via relativamente costosa. La mancanza di fonti economiche di alcole normale propilico aveva in passato limitato fortemente le applicazioni dell'aldeide propionica.

Già nel 1941 avevo suggerito in Italia l'ossosintesi come mezzo per produrre industrialmente aldeide propionica ed in seguito a tale mia proposta la RUHR-CHEMIE aveva effettuato una serie di ricerche per la messa a punto del procedimento di ossosintesi sull'etilene, poichè prima di allora l'ossosintesi era stata studiata prevalentemente per la produzione di aldeidi superiori. Nel maggio 1941 insieme ai tecnici della B.P.D. avevamo effettuato in Laboratorio ad Oberhauser Holten la sintesi del metriolo (metiltrimetilolmetano) da propionaldeide prodotta da ROELEN per ossosintesi, ma l'impianto industriale già deciso per la produzione di propionaldeide, che era stato progettato per Colleferro dai tecnici della RUHR-CHEMIE e dell'I. G. FARBENINDUSTRIE, non è stato poi costruito a causa delle vicende belliche.

La I. G. aveva già iniziato durante la guerra una piccola produzione di aldeide in un impianto pilota per ossosintesi e la RUHR-CHEMIE aveva in costruzione un grosso impianto per la produzione di 10.000 t/anno di alcoli superiori dalle olefine FISCHER, prevedendo l'immediata successiva idrogenazione delle aldeidi prodotte per ossosintesi (17).

Una serie di ricerche sono state effettuate sull'ossosintesi nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano, già nel 1941, ma solo recentemente le ricerche sono state intensificate.

Mentre nell'immediato dopoguerra le ricerche in Germania hanno subito un arresto, numerose società americane (ROHM E HAAS Co, ESSO STANDARD OIL Co., SHELL CHEMICAL Co., ORONITA CHEM. Co., TEXAS Co., la E. I. DUPONT DE NEMOURS E Co. e la KOPPERS Co.) hanno studiato tale processo e già diversi impianti negli U. S.A. applicano l'ossosintesi, uno dei quali a Bridesburg per la produzione di derivati dell'aldeide nonilica.

(17) Fiat Rep. 1000, pag. 2 - H. M. Stationery Office, Londra.

L'ISTITUTO DONEGANI a Novara ha effettuato recentemente su maggior scala di laboratorio la sintesi delle aldeidi, operando in modo continuo, mentre negli stabilimenti della RUHR-CHEMIE la sintesi veniva effettuata in modo discontinuo. L'operazione continua appare particolarmente vantaggiosa per le aldeidi bassobollenti, perchè la rapida asportazione delle aldeidi dall'apparecchio di reazione abbassa le perdite per reazioni secondarie.

Il grande interesse che ha incontrato l'ossosintesi negli U.S.A. è legato all'impiego delle olefine provenienti dal petrolio. Per ottenere una buona resa in una determinata aldeide pura è però necessario partire da una olefina pura per quanto riguarda i suoi omologhi. La presenza di paraffine non crea inconvenienti per quanto riguarda la purezza del prodotto, anzi risulta in alcuni casi vantaggiosa, perchè esse agiscono da diluenti che aiutano a smaltire il calore di reazione e diminuiscono i pericoli di perdite di aldeidi per reazioni secondarie.

L'ossosintesi, come si è già accennato, può essere condotta in modo da ottenere direttamente alcoli. Una produzione di alcoli primari elevati presenta interesse per la produzione di detersivi, qualora si disponga di α -olefine a 12-16 atomi di carbonio a basso costo. Una produzione di alcole butilico normale e di alcole isobutilico, come pure di alcoli amilici, è certamente effettuabile da propilene e butilene e dovrebbe portare a costi di produzione minori degli attuali prezzi di tali alcoli prodotti per fermentazione o per sintesi con altri procedimenti. ROELEN con catalizzatori rame-cobalto ha ottenuto direttamente in una sola fase una produzione prevalente di alcoli, mentre con catalizzatori al cobalto occorre una successiva idrogenazione dopo eliminato l'ossido di carbonio (18). Nostre prove hanno dimostrato che una produzione maggiore di alcoli si ha in generale quando si opera a temperature più alte (200°), alle quali l'idrocarbonile di cobalto si comporta da catalizzatore di idrogenazione, mentre il cobalto metallico non agisce in tale senso per l'azione avvelenante del CO.

(18) *Naturfors. u. Medizin in Deutschland* (1939-1946) 36, I, 170
Inhaber W. Klemm, Wiesbaden (1948).

Meccanismo cinetico dell'ossosintesi.

Il meccanismo della reazione dell'ossosintesi è indubbiamente diverso da quelli che entrano in gioco nella sintesi diretta di alcoli da CO e H_2 .

Nel procedimento, già precedentemente noto, di produzione di alcoli superiori, in particolare dell'isobutilico dal gas d'acqua a $400^\circ C$ e 300 atm con ossido di zinco alcalinizzato, il meccanismo più probabile è quello di fissazione diretta del CO al gruppo alcolico, promosso dall'alcalinità dei catalizzatori, con formazione di sali alcalini di acidi grassi che vengono poi ridotti ad alcoli, o direttamente o attraverso la decomposizione a chetoni, che vengono ridotti a loro volta ad alcoli secondari, che partecipano a successive reazioni di carbossilazione (19).

La presenza di olefine nel gas di circolazione nella sintesi degli alcoli superiori deve ritenersi dovuta ad una reazione successiva di disidratazione degli alcoli prodotti per sintesi data la temperatura elevata a cui si opera. Tali olefine infatti sono presenti in quantità minori di quanto corrisponde all'equilibrio di disidratazione degli alcoli presenti. Mentre la sintesi degli alcoli superiori dal gas d'acqua richiede la presenza di alcali forti, l'ossosintesi invece avviene normalmente in ambiente acido per la presenza di idrocarbonile di cobalto.

Una produzione di alcoli e di idrocarburi da soli CO e H_2 a pressioni di 20 atm e temperatura di $200^\circ C$ può essere ottenuta con catalizzatori al ferro nel processo studiato dalla I. G. nel cosiddetto « Sinolio », da non confondersi con il « Sintolio » FISCHER. In questo caso il meccanismo della reazione, che non è stato ancora chiarito, dovrebbe essere diverso da quello dell'ossosintesi, perchè sembra che manchino i prodotti ramificati (20).

L'ossosintesi è legata alla presenza di cobalto nel catalizzatore (cobalto metallico, sali di cobalto, com-

(19) G. NATTA, *Oesterr. Chemiker Zeitung* 40, 162 (1937).

(20) B.I.O.S. Misc. Rep. 60, pag. 72, H. M. Stationery Office, Londra (1945).

posti cobalto-carbonilici). La cinetica di tale reazione era stata già studiata nel nostro Istituto durante la guerra operando con cobalto metallico su composti olefinici alto bollenti. Essa appare di primo ordine rispetto all'olefina e, al di sopra delle 100 atm, è poco influenzata dalla pressione, purchè sia notevole l'agitazione e quindi il contatto tra fase gassosa e fase liquida (21).

Certi risultati della letteratura, che appaiono in contrasto con quelli da noi ottenuti e che denoterebbero una notevole influenza delle pressioni, sono dovuti probabilmente, oltre che all'impiego di olefine basso-bollenti, alla deficienza di agitazione meccanica ed alla influenza, sull'andamento cinetico complessivo, della velocità di dissoluzione del CO nella fase liquida che è indubbiamente favorita dalle pressioni elevate.

Sebbene sia normalmente indicato che la pressione per l'ossosintesi deve essere superiore alle 80 atm (in genere 200-300 atm) nel caso di olefine alto bollenti abbiamo potuto ottenere l'ossosintesi con elevate trasformazioni anche a pressioni di CO e H_2 inferiori alle 20 atm (22). In tali condizioni è probabile che come catalizzatore effettivo agiscano i prodotti di assorbimento attivati del CO e del H_2 sul cobalto metallico, data la difficoltà della formazione dell'idrocarbonile di cobalto a bassa pressione di CO ed alte temperature.

Operando a pressioni alte è ormai indubbio che l'agente catalitico prevalente sia il cobalto idrocarbonile che è un acido forte come il cloridrico (23).

In un lavoro con PINO e MANTICA si è discusso il meccanismo della ossosintesi interpretandola in base all'addizione primaria dell'idrocarbonile di cobalto dissociato al legame olefinico (24), successiva scissione del composto intermedio ad opera dell'ossido di carbonio e di idrogeno e di reattivi ad idrogeno mobile con rigenerazione dell'idrocarbonile di cobalto.

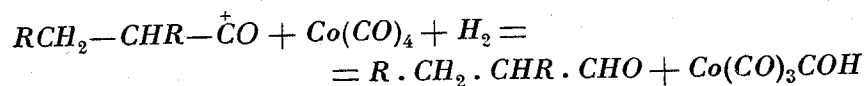
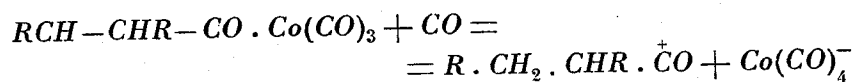
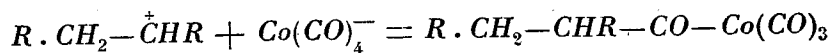
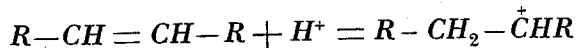
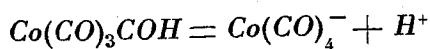
(21) G. NATTA, E. BEATI, *Chimica Industria* 27, 278 (1945).

(22) G. NATTA, E. BEATI, *Brev. Italiano* 412.338; 412.339 (1945).

(23) Vedi nota (18), pag. 148.

(24) *Chimica Industria* 32, 201 (1950).

Meccanismo proposto:



Noi riteniamo perciò che la rottura del doppio legame avvenga per quasi contemporanea fissazione prima dell'idrogeno e poi del radicale cobalto-carbonilico al doppio legame.

Sebbene non siano stati sinora isolati derivati alchilici dell'idrocarbonile di cobalto, diverse constatazioni ne rendono verosimile l'esistenza, ad esempio la maggiore stabilità dell'idrocarbonile di cobalto in soluzioni alcoliche rispetto alle soluzioni in idrocarburi, le maggiori perdite di cobalto che rimane disciolto nei prodotti della ossosintesi, osservata già da ROELEN, quando la reazione viene effettuata in soluzioni di alcoli.

A differenza del meccanismo proposto da REPPE (25) basato sulla formazione di derivati del ciclopropanone, per fissazione primaria del CO al gruppo olefinico, il meccanismo da noi proposto che appare più probabile, come già abbiamo messo in rilievo in un precedente lavoro (26), spiega il diverso comportamento del cobalto rispetto al nichelio. Quest'ultimo, pur formando composti carbonilici, non forma idrocarbonili e non promuove l'ossosintesi e nemmeno la carbossilazione in assenza di ioni idrogeno.

Il meccanismo da noi proposto spiega l'azione orientante di alcuni gruppi, quali il carbonilico ed il car-

(25) W. REPPE: « Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds », pag. 105, Springer, Berlino (1940).

(26) G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA: « Sintesi di esteri per reazioni fra olefine, ossido di carbonio ed alcoli »: in corso di pubblicazione sulla *Gazz. Chim. Ital.*

bossilico, nelle posizioni in cui va a fissarsi il gruppo aldeidico, poichè il cobalto idrocarbonile, acido forte, si comporta in modo analogo agli acidi alogenidrici, quando è presente un gruppo a forte azione orientante.

Le rese in aldeidi dell'ossosintesi non sono quantitative: variano da 65 a 90% a seconda delle olefine impiegate ed a seconda delle condizioni di lavoro, a causa della grande reattività delle aldeidi alla temperatura di reazione, particolarmente in presenza di catalizzatori al cobalto.

A tale proposito noi abbiamo osservato che l'aldolizzazione avviene facilmente, anche in assenza di alcali, nelle condizioni di temperatura dell'ossosintesi. Ad es. l'aldeide butirrica riscaldata a 150 °C, in presenza di CO e H₂ alle pressioni usate nell'ossosintesi ed in presenza di catalizzatori a base di cobalto (CoJ₂), si è trasformata in massima parte in aldeide etilesenica.

Durante la normale ossosintesi, anche condotta a basse temperature, una parte dell'aldeide può idrogenarsi ad alcole, malgrado l'azione avvelenante del CO sui normali catalizzatori di idrogenazione. Nel caso che la reazione venga poi proseguita ad alcoli, ROELEN afferma che le rese complessive in qualche caso (olefine con 10-20 atomi di carbonio) arrivano a 95%. L'aggiunta di veleni di idrogenazione, quali lo zolfo, impedisce l'idrogenazione ad alcoli, ma non l'ossosintesi, mentre impedisce la sintesi FISCHER da CO e H₂ (27). Nostre prove fatte impiegando il solfuro di cobalto come catalizzatore hanno però rilevato che con tale catalizzatore la reazione è molto lenta. La presenza di acqua in forte eccesso riduce la condensazione aldolica, ma anche la velocità di ossosintesi. Prove eseguite nel nostro Istituto hanno dimostrato che la presenza di solventi polari può influire spostando il rapporto tra normali aldeidi ed α-metilaldeidi.

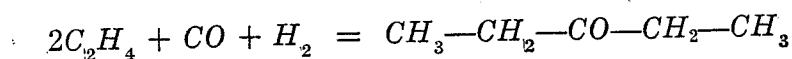
Il fatto che le rese sono inferiori rispetto al teorico è prevalentemente dovuto a reazioni successive e non parallele all'ossosintesi. In prove fatte nel nostro La-

(27) Fiat Rep. 1000, pag. 28, H. M. Stationery Office, Londra.

(28) « Impieghi dell'ossosintesi come metodo di laboratorio per la preparazione di particolari composti aldeidici », lavoro presentato al VI Congresso Nazionale di Chimica.

boratorio PINO (28) ha dimostrato che, operando in presenza di esteri ortoformici, che bloccano il gruppo aldeidico immediatamente, le rese degli acetali corrispondenti alle aldeidi sono pressochè quantitative.

Una reazione parallela all'ossosintesi, che però normalmente ha luogo solo in grado limitatissimo, è quella che porta a formazione di chetoni per reazione di 2 molecole di olefine, 1 di CO ed 1 di H_2 :



Essa avviene in particolare con le olefine basse ed infatti ROELEN ha riscontrato la presenza di oltre il 2% di dietilchetone nell'ossosintesi sull'etilene. Secondo un brevetto della DU PONT (29) tale formazione di chetoni scompare operando a pressioni molto alte (sopra 300 atm). Noi riteniamo che altri fattori, più che la pressione, influiscano sulla sintesi dei chetoni. In prove di carbossilazione del cicloesene (30) a pressioni di 350-500 atm, abbiamo ottenuto una trasformazione del 10% del cicloesene impiegato in dicitcloesilchetone, mentre in successive prove con etilene non ancora pubblicate si è ottenuto a 400-450 atm una trasformazione del 30% in dietilchetone.

Idroformilazione di composti ossigenati non saturi.

L'ossosintesi sull'alcole allilico o meglio sul suo acetato, porta, come è noto, alla formazione di β -ossibutirraldeide (31), quella sull'acetale o sull'acetato dell'aldeide acrilica a derivati dell'aldeide cinnamica. Nel nostro Laboratorio dal diacetale dell'aldeide crotonica è stato ottenuto in presenza di ortoformiati il tetraacetale dell'aldeide metilsuccinica.

Numerose ricerche sulla idroformilazione di acidi non saturi erano state effettuate precedentemente nel nostro Istituto. Nel caso dell'oleato di metile la reazione decorre assai facilmente con fissazione di una

(29) Vedi nota (11).

(30) P. PINO, E. ERCOLI, E. MANTICA: « Ricerche sulla sintesi di esteri da olefine, alcoli ed ossido di carbonio », lavoro presentato al VI Congresso Nazionale di Chimica.

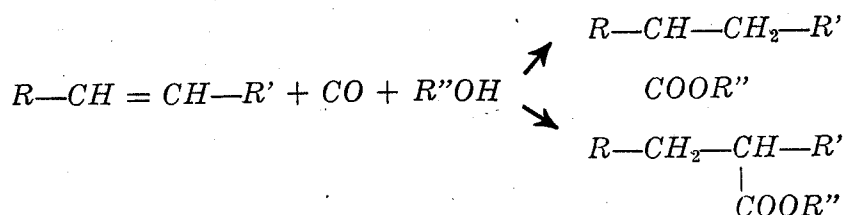
(31) v. p. es. G. NATTA e P. PINO, *Chimica Industria* 31, 109 (1949).

molecola di CO per mole di oleato (32); nel caso dell'acido linoleico l'assorbimento è maggiore e vicino a 2 moli di CO per mole di acido. L'identificazione dei prodotti ottenuti non è stata possibile a causa della difficoltà di separazione degli isomeri e dei sottoprodotti. E' stata rilevata l'azione orientante del gruppo carbossilico quando il doppio legame è ad esso vicinale; infatti per ossosintesi sugli esteri dell'acido crotonico si sono ottenuti soltanto dei derivati dell'acido β -formilbutirrico. Su tali ricerche PINO e collaboratori riferiranno più dettagliatamente in una comunicazione separata in questo stesso Congresso.

Sintesi diretta di esteri da composti non saturi, ossido di carbonio ed alcoli.

Su questo argomento si hanno scarse notizie dalla letteratura, oltre ai noti lavori di REPPE che operava con il processo stechiometrico, usando come reattivi nichel-carbonile ed acidi e come catalizzatore NiJ_2 od iodio, o per via catalitica in presenza di alogenuri di nichel (33). In un lavoro di DUPONT, PIGANOL e VIALLE viene usato come catalizzatore cobalto metallico (34), preparato per attacco con alcali di leghe Co-Al e sono stati ottenuti con rese relativamente buone dall'esene-1 gli esteri etilici degli acidi enantico ed alfametilcapronico, dal cicloesene quello dell'acido esaidrobenzoico e dall'undecilenato di metile una miscela di diesteri.

La reazione fondamentale è la seguente:



Anche in questa reazione, come nell'ossosintesi, si ha la possibilità di ottenere miscele di composti isomeri

Le applicazioni pratiche del metodo di REPPE sono

(32) v. nota (21).

(33) W. REPPE: « Acetylen Chemistry », P. B. Reports 18852 - s. pag. 166, C. A. Mayer e Co., New York (1949).

(34) Bull. Soc. Chim., 1948, 529.

limitate dagli inconvenienti dovuti alla volatilità del nichel-carbonile che si ripartisce fra la fase gassosa e la liquida, alla necessità di impiego di alogeni o alogenuri (per lo più composti di iodio) che nelle condizioni di reazione formano acidi alogenidrici liberi fortemente corrosivi ed il cui ricupero, nel caso dello iodio, rappresenta una complicazione pratica.

Numerose ricerche sono state effettuate da noi al Politecnico di Milano per definire il campo di applicabilità della sintesi degli esteri ed a tale scopo abbiamo preferito operare con catalizzatori a base di cobalto per evitare gli inconvenienti sopra accennati. Dalle nostre ricerche eseguite dapprima con CO ed alcoli primari (35), successivamente con alcoli secondari e terziari (36) è risultato che con catalizzatori al cobalto la reazione avviene facilmente con alcoli primari e secondari anche in assenza di composti alogenati. In particolare si è osservato che con metanolo si hanno elevate rese in esteri metilici, mentre operando con alcoli primari superiori più facilmente deidrogenabili si osservano numerose reazioni secondarie.

Con gli alcoli secondari, come viene riferito più dettagliatamente da PINO, ERCOLI e MANTICA in una comunicazione in questo nostro Congresso, aumentano le reazioni secondarie, dovute in parte alla deidrogenazione dell'alcole a chetone, a reazione dell'olefina con CO e H_2 con formazione di aldeidi aventi un atomo di carbonio in più delle olefine di partenza, riduzione dell'aldeide ad alcole, che a sua volta può reagire con CO ed olefina con produzione di esteri. Ad es., da cicloesene, metanolo e CO si ottiene con alte rese esaidrobenzoato di metile; con alcole isopropilico invece si ottiene prevalentemente alcole esaidrobenzilico ed acetone e poco esaidrobenzoato di isopropile e di esaidrobenzile.

Il cicloesene era stato scelto per una prima serie di ricerche sistematiche, perchè non forniva miscele di isomeri. Abbiamo ora in corso le ricerche con altre olefine.

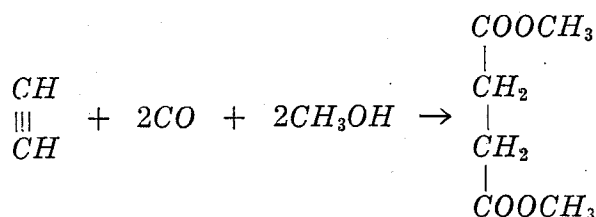
(35) v. note (24) e (26).

(36) v. nota (30).

In base ai nostri risultati, nel caso che si desiderasse produrre esteri da alcoli superiori, risulterebbe conveniente effettuare prima la sintesi degli esteri metilici e poi passare a quelli superiori per interesterificazione ricuperando l'alcole metilico.

La carbossilazione con CO ed alcoli avviene con l'acetilene molto più rapidamente che con le olefine e REPPE infatti ha messo in evidenza l'importanza che può assumere il suo procedimento per la sintesi degli acrilati. Mentre REPPE con alcole metilico ha ottenuto la sintesi stechiometrica dell'acrilato di metile usando come reattivo il nichel-carbonile, soltanto nel caso degli alcoli superiori ottenne la sintesi catalitica dei corrispondenti acrilati in presenza di alogenuri di nichel. Noi invece (37) siamo riusciti, operando ad elevate pressioni di CO , con catalizzatori al cobalto ed in assenza di alogenuri, ad ottenere la sintesi anche dell'acrilato di metile, per via puramente catalitica. Nelle nostre condizioni la reazione può facilmente proseguire con formazione di succinato di metile.

La reazione complessiva è la seguente:



Per interesterificazione del succinato di metile con alcoli ad alto peso molecolare, ottenuti per ossosintesi, abbiamo preparato in laboratorio i succinati di eptile e di decile che possono presentare interesse come plastificanti.

REPPE ha supposto che il meccanismo della reazione di carbossilazione sia analogo all'ossosintesi; DUPONT, FIGANIOL e VIALLE non ritengono che come composto intermedio si formi un derivato del ciclopropanone e suppongono che si formino composti intermedi nei quali l'olefina è legata direttamente all'atomo metallico. Noi riteniamo che, anche nel caso della carbossilazione con catalizzatori al cobalto, il vero agente cata-

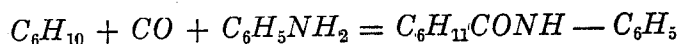
(37) G. NATTA e P. PINO, *Chimica Industria*, 31, 245 (1949).

litico sia l'idrocarbonile di cobalto e riteniamo pertanto che il meccanismo sia perfettamente analogo a quello da noi proposto per l'ossosintesi.

Sintesi delle ammidi da CO, ammine ed olefine.

REPPE con catalizzatori a base di nichel-carbonile e di iodio ha realizzato la sintesi delle ammidi con rese molto basse da olefine, CO e NH_3 , mentre, operando con acetilene e sostituendo all'ammoniaca l'anilina, ha ottenuto rese elevate in anilidi.

Nel nostro Istituto P. PINO e C. PALEARI (38) hanno effettuato la sintesi delle anilidi con catalizzatori al cobalto, in assenza di alogeni e di alogenuri. Ad es., con cicloesene si forma l'anilide dell'acido esaidrobenzoico.



La reazione ha luogo anche con altre olefine. Ad es. con isobutilene e stirolo si ha formazione delle anilidi degli acidi isovalerianico ed idrocinnamico.

La reazione è meno rapida dell'ossosintesi, ma più rapida della carbossilazione dell'olefine con CO ed alcoli. Come reazione secondaria è stata osservata la formazione di difenilurea per reazione dell'anilina con CO; essa ha luogo solo in presenza di un accettore di idrogeno e come tale può comportarsi una olefina che si idrogena a paraffina.

Sintesi degli acidi e di esteri da alcoli e CO.

Un particolare interesse presenta la sintesi dell'acido acetico da CO e metanolo, che è stata realizzata industrialmente negli U.S.A. dalla DUPONT DE NEMOURS operando a pressioni elevatissime (700 atm).

Su tale argomento si ha un gran numero di brevetti, ma non sono stati pubblicati che scarsi lavori scientifici (39). Da un esame termodinamico la reazione po-

(38) « Sintesi di anilidi da composti non saturi, ossido di carbonio e anilina », lavoro presentato al VI Congresso Nazionale di Chimica.

(39) D. V. N. HARDY, *J. Chem. Soc.* 1934, 1335; F. FISCHER, *Ind. Eng. Chem.* 17, 576 (1925); A. D. SINGH e N. W. KRASE, *Ind. Eng. Chem.* 27, 909 (1935).

trebbe avvenire anche a basse pressioni di CO , ma una lunga serie di ricerche, che ho effettuato in collaborazione con P. PINO, hanno confermato che tale reazione non ha praticamente luogo che a pressioni superiori alle 250 atm.

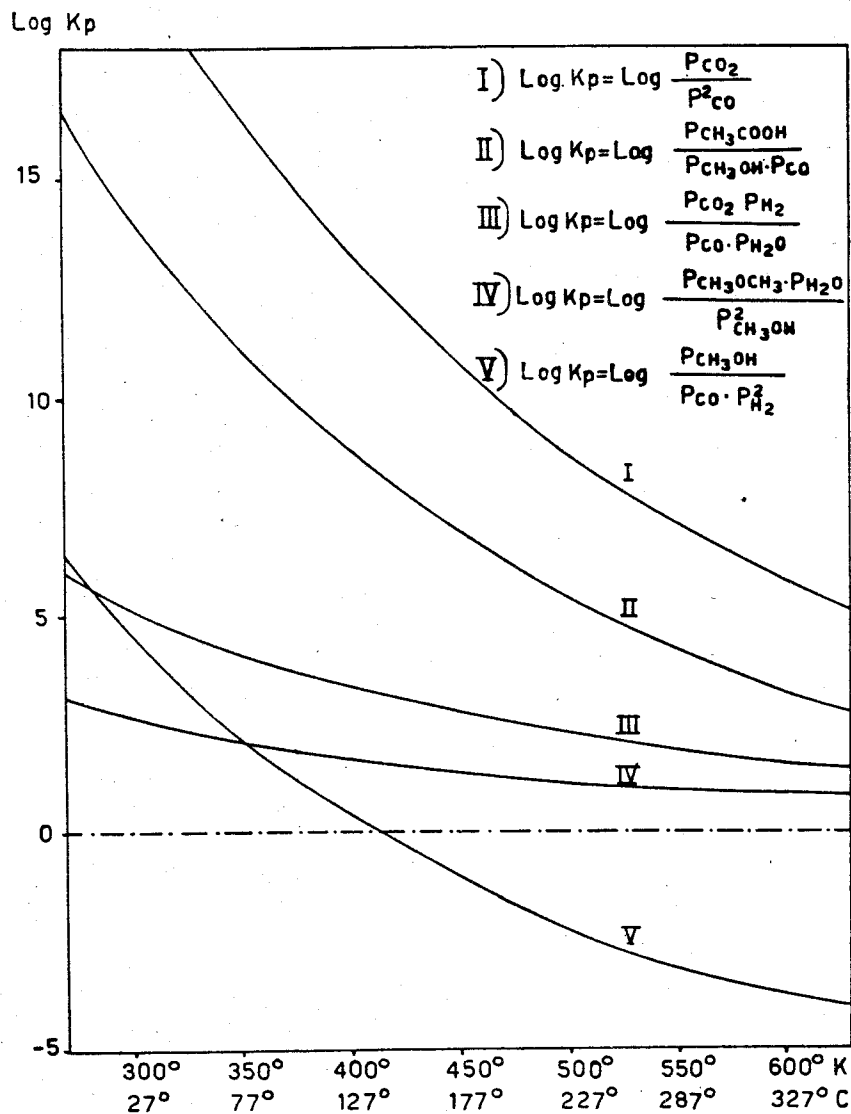


Fig. 4 - Costanti di equilibrio della reazione di sintesi dell'acido acetico da metanolo e CO e di altre reazioni parallele.

Nelle nostre ricerche per evitare l'azione catalitica dei componenti delle pareti dell'autoclave e le corrosioni, che sono notevoli nelle condizioni di lavoro con i comuni materiali metallici, abbiamo effettuato una

serie di ricerche in fiale di vetro contenute nell'auto-clave di reazione in acciaio inossidabile.

Nelle nostre prove abbiamo esaminato sia le condizioni indicate nei brevetti DUPONT, con catalizzatori a base di acidi polivalenti, sia quelle indicate da REPPE con nichel-carbonile ed alogeni. I catalizzatori usati da REPPE appaiono notevolmente più attivi e pertanto la maggior parte delle nostre ricerche si è svolta nel campo dell'impiego di catalizzatori e di miscele di catalizzatori a base di nichel o cobalto e di composti alogenati. Tra i diversi composti alogenati risultano più attivi quelli dell'iodio.

Nelle condizioni di reazione l'equilibrio di formazione del dimetiletere da metanolo risulta assai spostato verso la formazione di dimetiletere. Pur essendo termodinamicamente meno favorita della sintesi dell'acido acetico, essa appare cineticamente assai più facile ed è catalizzata in particolare dagli acidi minerali. Il problema principale consiste quindi nell'evitare la formazione dell'etere dimetilico; ma anche l'impiego di soluzioni acquose di metanolo non risolve il problema e causa l'inconveniente della diluizione dell'acido acetico prodotto. Non siamo tuttavia riusciti, operando in presenza di acqua, ad ottenere rese superiori all'85-90% rispetto al metanolo impiegato. Solo in condizioni completamente diverse agendo a pressioni di circa 500 atm siamo riusciti ad ottenere la trasformazione completa in una sola operazione del metanolo in acido acetico concentrato ed acetato di metile, riuscendo ad evitare che parte del metanolo si trasformi in etere metilico. Non siamo invece riusciti a produrre solo acido acetico ed evitare la formazione contemporanea di acetato di metile.

Per reazione dell'etere metilico con CO è possibile con catalizzatori al cobalto ottenere la sintesi dell'acetato di metile (40) e noi stessi abbiamo osservato che la reazione avviene con facilità in condizioni assai blande, quando si operi in presenza di solventi adatti.

A proposito delle reazioni tra CO e metanolo la DE-

(40) *Am. Chem. Abstracts* 43, 3443 (1949).

GUSSA ha sviluppato un processo per la produzione di formiato di metile con resa superiore al 95% per reazione del metanolo con CO a pressione relativamente bassa in presenza di alcolato sodico (41). La DEGUSSA ha pure studiato la produzione di due molecole di metanolo per idrogenazione del formiato di metile, ma tale processo, che dovrebbe consentire di usare pressioni più basse, non offre, a mio parere, nessun vantaggio rispetto alla normale produzione diretta di metanolo sintetico da miscele di CO e H_2 .

REPPE ha esteso lo studio della reazione tra CO ed alcoli, per la produzione di acidi, anche agli eteri ossidi; usando come catalizzatori il nichel-carbonile ed alogeni od alogenuri egli è riuscito ad ottenere, come è noto, elevate rese in acido adipico per reazione con CO ed acqua del tetraidrofurano, ottenuto dal butandiolo preparato a partire da acetilene e formaldeide. Tale reazione, molto interessante, avviene con buone rese in condizioni assai blande di temperatura e pressione, ma incontra difficoltà pratiche per le corrosioni. Sebbene sia stata studiata successivamente anche negli U.S.A. non mi risulta che venga sinora applicata su larga scala.

Conclusioni.

Gli ascoltatori vorranno perdonarmi se ho messo troppo in rilievo il modesto contributo che è stato portato nello sviluppo della sintesi ad alta pressione del CO dalle ricerche effettuate presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano, che è oggi particolarmente bene attrezzato per lo studio di reazioni catalitiche ad alta pressione sino a 1000 atm, sia con procedimenti discontinui che continui.

Le nostre ricerche, iniziate nel 1927 sulla produzione di CO e H_2 , nella gassificazione con ossigeno e sulla sintesi del metanolo, avevano contribuito alla realizzazione in Italia ed all'estero di impianti di sintesi del metanolo. In epoca più recente le ricerche di la-

(41) v. nota (20).

boratorio sulla sintesi ad alta pressione con CO hanno portato a risultati originali sulla cinetica dell'ossosintesi e sulla sua interpretazione, sulla sintesi catalitica dell'acrilato di metile e dei succinati da acetilene, sulla sintesi quantitativa di acido acetico da metanolo, sulla sintesi catalitica di esteri e di anilidi da olefine. Le ricerche attuali continuano ancora in questi campi, perchè ritengo siano destinati ad ulteriori sviluppi. Infatti i recenti progressi delle sintesi ad alte pressioni, con impiego di catalizzatori selettivi, che usino come reagente l'ossido di carbonio da solo o in miscela con idrogeno, possono consentire di produrre a basso costo una vasta gamma di prodotti organici sintetici: alcoli primari, aldeidi, acidi, esteri, diacidi, diesteri, ecc. Molte aldeidi a più di 2 atomi di carbonio, che avevano sinora scarsa importanza pratica, dovuta al loro alto costo, possono ora venire prodotte a costi molto bassi. Tali aldeidi a causa della loro alta reattività possono rappresentare degli importanti prodotti intermedi per la sintesi di alcoli, di acidi, di glicoli e di altri prodotti sintetici che interessano il campo in continua evoluzione della produzione di solventi, di plastificanti, e di materie plastiche.

Milano, Istituto di chimica industriale del Politecnico.

Giulio NATTA