



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101982900000712
Data Deposito	25/11/1982
Data Pubblicazione	25/05/1984

Titolo

PROCESSO DI IDROGENAZIONE SELETTIVA DI POLIENI CICLICI CATALIZZATORE PER LA SUA REALIZZAZIONE

Domanda di Brevetto per Invenzione Industriale

dal titolo:

"PROCESSO DI IDROGENAZIONE SELETTIVA DI POLIENI
CICLICI E CATALIZZATORE PER LA SUA REALIZZAZIONE".

a nome: CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE - Roma -

Inventori: M. Rossi, C. Fragale e M. Gargano

dep. il **25 NOV. 1982** con il No. **24437 A/82**

=.=.=.=

RIASSUNTO

Processo per l'idrogenazione selettiva di ciclopoli-
leni a monoeni, in particolare di ciclododecatrione
a ciclododecene, in presenza di un catalizzatore
di Cu supportato su Al_2O_3 , ottenuto per idrolisi
di un complesso cuproammoniacale in presenza del
supporto, essiccazione ed attivazione del prodotto
ottenuto.

La reazione viene condotta preferibilmente a pres-
sione di 1 atm. di idrogeno, a temperature intorno
a 180°C.

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un nuovo
processo di idrogenazione di polieni ciclici.

Più precisamente la presente invenzione riguarda
un processo che consente la produzione con alta
selettività di monoeni ciclici C_8-C_{12} da polieni

ciclici ad ugual numero di atomi di carbonio.

E' noto che i polieni ciclici sono prodotti facilmente disponibili e che i monoeni ciclici sono composti di vasto impiego nell'industria chimica per la produzione ad esempio di acidi alifatici dicarbossilici, lattami, ciclo-alcanoni, ciclo-alcanoli ecc. Particolarmente importante è il loro impiego per la preparazione di monomeri da impiegare in reazioni di policondensazione, ad esempio nella preparazione delle poliammidi.

Di conseguenza molti processi sono stati proposti per la produzione di monoeni ciclici da polieni, processi che possono essere grosso modo divisi in due gruppi: a) processi catalitici in fase omogenea, b) processi catalitici in fase eterogenea.

I processi del primo gruppo utilizzano catalizzatori costituiti da composti o complessi di metalli di transizione, quali ad esempio composti o complessi del Co, composti o complessi del Ni, complessi del Re, del Rh e del Ru, sali di Fe, Cr, Ni in presenza di alchili di Al e Fosfine o simili.

I processi del secondo gruppo utilizzano in genere come catalizzatori elementi di transizione allo stato metallico o sotto forma di composti finemente dispersi su un supporto, quali ad esempio Pd, Ni,

Rh tal quali o sotto forma di composti supportati su carbone o su allumina.

I processi in fase eterogenea sono in genere preferiti in quanto il catalizzatore è separabile dalla miscela per semplice filtrazione e riciclabile.

In particolare il Brevetto U.S.A. 3.472.906 descrive un processo di idrogenazione di polieni ciclici in fase eterogenea, in cui viene impiegato come catalizzatore Cu^{x+} (con x variabile tra 0 e 2) supportato su ossidi metallici, in pratica $Cu/MgO/SiO_2$, $Cu/Cr_2O_3/BaO$ o Cu/Cr_2 . Questi catalizzatori, oltre ad avere i vantaggi comuni a tutti i catalizzatori che agiscono in fase eterogenea, precedentemente accennati, hanno il vantaggio di essere poco costosi rispetto ai migliori catalizzatori eterogenei noti che sono quelli a base di Pd.

Inoltre il Brevetto U.S.A. 3.472.906, descrive che il problema primario nei processi di idrogenazione di polieni è la "selettività" nei confronti del composto monoenico, il quale deve essere ottenuto ad alta purezza non miscelato con i corrispondenti composti saturi o a insaturazione diversa, che non sono tollerabili nei successivi processi e che sono difficilmente separabili. Tuttavia, sebbene lo stesso brevetto stabilisca che la per-

centuale di impurezze tollerate non deve superare il 5-10% e può al massimo raggiungere il 12,5%, nel migliore esempio fornito per la preparazione di ciclododecene da ciclododecatriene, che è poi il composto industrialmente più interessante, il processo descritto raggiunge una selettività max. dell'86%, ben fuori quindi dai limiti di purezza dichiarati come accettabili.

Noi abbiamo adesso trovato, e forma oggetto della presente invenzione, un processo catalitico in fase eterogenea per l'idrogenazione di polieni ciclici a monoeni, particolarmente utile per la produzione di ciclododecene da ciclododecatriene, con selettività sempre superiore al 90% e in genere attorno al 95%. Inoltre il nuovo processo avviene in condizioni di tempo, temperatura e particolarmente pressione più blande di quelle descritte dal Brevetto U.S.A. 3.472.906, per cui costituisce rispetto a questo un notevole quanto imprevedibile progresso tecnico anche dal punto di vista della economicità.

Il processo secondo la presente invenzione è caratterizzato dall'impiego di un catalizzatore di rame supportato, ottenuto per idrolisi di un complesso cuproammoniacale in presenza di Al_2O_3 , calcinazione in aria del prodotto ottenuto e sua riduzione a

temperature superiori a 250°C in corrente di idrogeno. Preferibilmente la calcinazione si effettua a 350°C circa e la riduzione a 270°C circa.

Si ottiene un catalizzatore costituito da Cu finemente disperso in Al_2O_3 , con un titolo in rame tra il 5 e il 10%, preferibilmente intorno a 7%.

Complessi cuproammoniacali utilizzabili sono quelli comprendenti lo ione nitrato, lo ione solfato o lo ione perclorato. Particolarmente utile è risultato il complesso $Cu(NH_3)_4(NO_3)_2$.

Il nuovo catalizzatore è attivo in un ampio intervallo di condizioni operative, comprese nei seguenti limiti:

- temperatura: 100-300°C
- pressione: 0,1 - 200 atm.
- rapporto molare poliene/Cu: 5-100
- tempo di reazione: 15-60 minuti

Tuttavia i risultati migliori, che rendono il presente processo altamente interessante da un punto di vista industriale, si ottengono con le seguenti condizioni operative:

- temperatura: 180°C circa
- pressione: 1 atm.
- rapporto molare poliene/Cu: 10-30
- tempo di reazione: 30 minuti

La reazione si considera completa quando è stato
assorbito il teorico di H_2 .

Allo scopo di rendere più evidenti i vantaggi conseguiti con il presente trovato, riportiamo qui di seguito alcuni esempi significativi di realizzazione del trovato stesso, in confronto con il processo realizzato con i catalizzatori di Cu e nelle condizioni operative della tecnica nota.

ESEMPIO 1

Preparazione del catalizzatore

Una soluzione contenente 8 g di complesso cuproammoniacale in 150 ml di acqua, stabilizzata con un lieve eccesso di NH_3 conc. (3 ml), fu trattata con 20 g di Al_2O_3 e diluita con 2 l di acqua in modo da provocare la decomposizione del complesso cuproammoniacale e la deposizione del prodotto di idrolisi finemente disperso sull' Al_2O_3 .

Il precipitato venne filtrato, calcinato in aria a $350^\circ C$ per 180 minuti, e quindi ridotto in corrente di idrogeno a $270^\circ C$ per 15 minuti.

Si ottenne un catalizzatore costituito da Cu supportato su Al_2O_3 , al 7% di titolo.

ESEMPIO 2

In un reattore di vetro della capacità di 20 ml

vennero introdotti 5 ml di ciclododecatriene (CDT) commerciale distillato di fresco e 1 g di catalizzatore preparato come descritto all'Esempio 1. Rapporto molare CDT/Cu = 22.

La temperatura del reattore fu portata rapidamente a 180° e la pressione nel suo interno fu mantenuta pari ad una atmosfera mediante un polmone esterno collegato ad una buretta a mercurio capace di misurare il consumo di idrogeno. La massa del CDT e del catalizzatore fu posta in rapida agitazione mediante un'ancora magnetica. Quando il consumo di idrogeno risultò equivalente a due moli di H₂ per mole di CDT si interruppe l'agitazione, si raffreddò il reattore e si sostituì l'atmosfera di idrogeno con una di azoto.

Si determinò così un tempo di reazione di 60 min.

Il prodotto di reazione, dopo separazione mediante filtrazione del catalizzatore, venne sottoposto ad analisi cromatografica. Esso risultò costituito esclusivamente da ciclododeceni (CDE), ciclododecano (CDA), ciclododecadieni (CDD).

I dati di analisi sono riportati in Tabella I assieme ai parametri fondamentali del procedimento.

In particolare è stato preso in considerazione il numero di turnover iniziale (t_v) espresso come

$(\text{moli H}_2) \times (\text{moli Cu})^{-1} \times (\text{h})^{-1}$, in quanto indicativo

della sensibilità e della velocità di reazione

media.

ESEMPIO 3

Venne ripetuta la stessa prova descritta nell'Esempio 2, nelle stesse condizioni operative, impiegando tuttavia invece di CDT puro una sua soluzione in vaselina al 10% in peso.

I parametri di reazione e i risultati dell'analisi sul prodotto finale sono riportati in Tabella I.

ESEMPIO 4

Si operò esattamente come descritto nell'Esempio 2, ma impiegando un catalizzatore non attivato, cioè non sottoposto a idrogenazione ad alta temperatura.

Il consumo di idrogeno durante 15 minuti fu irrilevante e la reazione venne interrotta.

ESEMPIO 5

Si operò esattamente come descritto nell'Esempio 2, ma alla temperatura di 120°C; la reazione venne interrotta dopo 15 minuti perchè il consumo di idrogeno era irrilevante.

ESEMPIO 6

Si operò come descritto nell'Esempio 2 ma alla temperatura di 140°C; la reazione fu interrotta dopo 15 minuti perchè troppo lenta.

ESEMPIO 7

Si operò come descritto nell'Esempio 2, ma alla temperatura di 200°C. I parametri di reazione e i dati analitici della miscela finale sono riportati in Tabella I. La reazione era completa dopo 40 minuti.

ESEMPIO 8

Si operò come descritto nell'Esempio 2, ma utilizzando un catalizzatore contenente l'1,5% di Cu su Al_2O_3 e con un rapporto molare CDT:Cu pari a 100.

I risultati della prova sono riportati in Tabella I.

ESEMPIO 9

Si operò come descritto nell'Esempio 2, ma con un rapporto molare CDT:Cu uguale a 12.

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella I.

ESEMPIO 10

Si operò come descritto nell'Esempio 2, ma alla pressione di 2,5 atm. in un'autoclave di acciaio valutando in consumo di idrogeno mediante il calo di pressione.

I dati essenziali di questa prova sono riportati in Tabella I.

ESEMPIO 11

Si effettuò una prova di idrogenazione di CDT
seguendo esattamente le modalità operative descritte
nell'Esempio 2, ma utilizzando un catalizzatore
di Cu supportato, preparato non da sali cuproammoniacali.

Questo catalizzatore venne infatti preparato da una
soluzione acquosa di un sale semplice di rame quale
solfato o nitrato, mediante evaporazione dell'acqua
in presenza di Al_2O_3 . Il catalizzatore
venne calcinato e attivato come descritto nell'Esempio 1.

La reazione fu terminata dopo 180 minuti, cioè dopo
un tempo triplo rispetto a quello richiesto dal
catalizzatore dell'Esempio 1.

I dati analitici sono riportati in Tabella I.

ESEMPIO 12

Si effettuò una prova di idrogenazione di CDT
nelle condizioni descritte nell'Esempio 2, ma utilizzando
un catalizzatore commerciale "cromito di rame" avente la seguente
composizione: Cu 40%, Cr 33%. Il rapporto molare CDT:Cu era uguale a 4.

La reazione terminò dopo un tempo di 120 minuti, cioè
in un tempo circa 2 volte superiore a quello ottenuto con
il catalizzatore dell'Esempio 1.

I dati analitici sono riportati in Tabella I.

ESEMPIO 13

Si effettuò una prova di idrogenazione di CDT nelle condizioni descritte nell'Esempio 2, ma utilizzando un catalizzatore preparato da complesso cupro-ammoniacale come descritto nell'Esempio 1 però supportato su SiO_2 , con un contenuto in Cu pari al 9%.

Rapporto molare CDT:Cu = 10.

La reazione si spense dopo consumo di 1,6 moli di H_2 per mole di CDT, senza arrivare a completamento. L'analisi della miscela di reazione rivelò la presenza di numerosi sottoprodotti non identificati, diversi dai prodotti identificati nelle prove precedenti.

ESEMPIO 14

Si effettuò una prova di idrogenazione di CDT nelle condizioni operative descritte nell'Esempio 2, ma utilizzando un catalizzatore $\text{Cu/SiO}_2/\text{MgO}$ preparato come descritto nel Brevetto U.S.A. 3.472.906 addizionando ad una soluzione acquosa contenente silicato di sodio e carbonato di sodio una soluzione contenente solfato di rame e solfato di magnesio. Si raggiunse un assorbimento massimo di H_2 pari a 1,8 moli di idrogeno per mole di CDT con una selettività finale di CDE dell'86%. Non fu quindi possibile completare la reazione;

TABELLA I

Es.	T	P	t _v	ANALISI		
				CDE%	CDA%	CDD%
2	180	1 ATM	130	94	3	3
3	"	"	112	94	3	3
4	"	"	0.05	/	/	/
5	120	"	0.5	/	/	/
6	140	"	7	/	/	/
7	200	"	133	92	4	4
8	180	"	60	94	3	3
9	"	"	130	94	3	3
10	"	2,5 "	207	86	7	7
11	"	1 ATM	35	94	3	3
12	"	"	8	92	4	4
13	"	"	68	/	/	/
14	"	"	70	/	/	/

Come risulta dall'analisi dei dati di Tabella I, è assolutamente critico impiegare nel processo di idrogenazione del CDT un catalizzatore preparato a partire da un composto cuproammoniacale di Cu, supportato su Al₂O₃, calcinato e attivato mediante idrogenazione ad alta temperatura, per ottenere selettività in CDE accettabili, e cioè superiori al

90% con tempi di reazione anch'essi industrialmente significativi. E' inoltre evidente che, contrariamente a quanto insegnato dalla tecnica precedente, i risultati ottimi si ottengono a pressione ordinaria; anche questo fattore è determinante per l'industrialità del processo.

Più specificamente, si desume dall'Esempio 10 che già operando a pressioni di 2,5 ATM la selettività in CDE scende ben al disotto del 90%. Risulta però dall'Esempio 11 che il processo può essere condotto a pressione atmosferica solo utilizzando il catalizzatore preparato secondo l'invenzione, in quanto con catalizzatori apparentemente equivalenti ma preparati in modo diverso si hanno a pressione atmosferica velocità di reazione talmente basse da rendere non industriale il processo.

L'Esempio 14 dimostra poi che con il miglior catalizzatore di Cu supportato della tecnica nota, a pressione atmosferica, non è possibile effettuare l'idrogenazione del CDT.

L'Esempio 13 infine dimostra che anche la scelta del supporto è critica, a differenza dell'insegnamento deducibile dalla tecnica nota secondo cui qualsiasi ossido è un valido supporto per i catalizzatori di rame: il catalizzatore supportato su

Sio₂ dell'Esempio 13 dà infatti risultati assolutamente negativi.

In conclusione si può pertanto affermare che un originale metodo di impregnazione del rame su allumina, consistente nel partire da un complesso cuproammoniacale anzichè da sali semplici, permette di ottenere un catalizzatore assai più attivo di quelli precedentemente noti e, in particolare, permette di condurre la reazione di idrogenazione del CDT alla pressione di 1 ATM di idrogeno a 180°C.

In queste condizioni si ottiene, accanto ad una elevata velocità di idrogenazione, una selettività mai prima osservata con catalizzatori eterogenei e che consente di ottenere rese del 94% in ciclododecene.

==.==.==.==.

ESEMPIO 15

Nello stesso reattore dell'Esempio 2 vennero introdotti ml 5 di 1,5 cicloottadiene (COD) come soluzione al 10% in vaselina. Venne utilizzato il catalizzatore preparato secondo l'Esempio 1, con un rapporto COD/Cu pari a 28. L'analisi del prodotto di reazione effettuata mediante gascromatografia è riportata nella Tabella II e mostra chiaramente la formazione con altissime rese di cicloottene

(COM) accanto a piccole quantità di cicloottatriene (COT).

ESEMPIO 16

Venne eseguita una prova di idrogenazione del 1,5-cicloottadiene con le modalità descritte nell'Esempio 15 ma impiegando il catalizzatore Cu/SiO₂ preparato da un complesso cuproammoniacale e silice commerciale, come descritto all'Esempio 13. Il prodotto di reazione risultò all'analisi gascromatografica costituito da una miscela di composti non chiaramente identificabili, ma comunque diversi da quelli ottenuti nelle prove precedenti.

TABELLA II

Es	T	P	t _v	ANALISI		
				COD%	COM%	COT%
15	180	1 ATM	60	1,2	97,6	1,2
16	"	"	40	/	/	/

==.==.==.

Dall'analisi dei risultati riportati in Tabella II risulta che il nuovo catalizzatore dà risultati ottimi anche con il cicloottadiene, con cui raggiunge selettività superiori al 97% in cicloottene e probabilmente ancora migliorabili, pur operando a pres-

sione pari ad 1 ATM di idrogeno, a temperature di 180°C.

Anche in questo caso il supporto impiegato è risultato critico, a differenza di quanto indicato dalla tecnica nota per i catalizzatori a base di rame operanti in fase eterogenea.

≡.≡.≡.≡.

RIVENDICAZIONI

1. Processo di idrogenazione selettiva di ciclopolieni a monoeni in presenza di un catalizzatore eterogeneo costituito da rame supportato, caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto per decomposizione di un complesso cuproammoniacale in presenza di Al_2O_3 , calcinazione del prodotto ottenuto e attivazione mediante idrogenazione a temperature superiori a 250°C.
2. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che vengono idrogenati selettivamente polieni C_8-C_{12} ai monoeni con ugual numero di atomi di carbonio.
3. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il complesso cuproammoniacale impiegato è scelto nel gruppo costituito da complessi contenenti lo ione nitrato, lo ione solfato e lo ione clorato.
4. Processo secondo la rivendicazione 1, caratteriz

zato dal fatto che la decomposizione del complesso cuproammoniacale si fa avvenire per idrolisi con acqua.

5. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la calcinazione viene effettuata a temperature intorno a 350°C per un tempo di 3 h.

6. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che, l'attivazione viene realizzata a temperatura di 270°C per un tempo di 15'

7. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore viene impiegato in rapporto molare poliene/Cu compreso tra 5 e 100, preferibilmente tra 10 e 30.

8. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che, viene condotto a temperature di $100-300^{\circ}\text{C}$ e a pressioni di 0,1-200 atm, preferibilmente a temperature di 180°C e a pressione di 1 atm.

9. Catalizzatore per l'idrogenazione selettiva di ciclopolieni a monoeni in fase eterogenea, caratterizzato dal fatto che è costituito da rame ottenuto per decomposizione di complessi cuproammoniacali su Al_2O_3 , calcinato e attivato.

10. Catalizzatore secondo la rivendicazione 9, carat

terizzato dal fatto che contiene dall'1 al 10%
in peso di rame.

11. Processo per la produzione di un catalizzatore
per l'idrogenazione selettiva di ciclopolieni
a monoeni, caratterizzato dal fatto che una solu-
zione acquosa di un complesso cuproammoniacale
contenente in sospensione Al_2O_3 , idrolizzata
con acqua, il precipitato filtrato
viene calcinato e poi idrogenato a tem-
perature superiori a 250°C.

12. Processo secondo la rivendicazione 11 in cui
il rame su Al_2O_3 viene calcinato a 350°C
circa per un tempo di 3 ore e idrogenato a
270°C circa per un tempo di 15'.

==.==.==.==.

.==.==.==.

Milano, 25 NOV 1982

per CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

il Mandatario

~~NOTARBARTEOLO & GERVASI~~
~~STUDIO BREVETTI E MARCHI~~
~~20122 MILANO - V.le Bianca Maria, 33~~

l'Ufficiale Rogante
(Pietro Messinger)

