Giulio Natta: cinetica dell'idroformilazione di olefine

di Piero Frediani

Giulio Natta nella sua attività scientifica ha affrontato molteplici aspetti della chimica industriale. Tra questi meritano di essere ricordati i suoi studi sulla cinetica dell'idroformilazione di olefine catalizzata da complessi di cobalto. I risultati ottenuti sono commentati per quanto riguarda l'inquadramento "storico" di queste ricerche, per il loro contributo allo sviluppo della catalisi omogenea, per come questi studi sono stati effettuati e, infine, per la validità scientifica dei risultati ottenuti.

Giulio Natta è dai più conosciuto per i suoi studi sulla sintesi e caratterizzazione di polimeri e per queste ricerche gli fu assegnato, nel 1963, il premio Nobel per la Chimica con la seguente motivazione: *per le scoperte nel campo della chimica e della tecnologia degli alti polimeri*. Si era laureato come ingegnere chimico negli anni Venti quando la fonte delle materie prime era dovuta quasi esclusivamente al carbone ed ai suoi derivati, oltre ai prodotti derivanti dai processi di fermentazione delle sostanze organiche naturali. All'impiego di queste risorse egli dedicò la prima parte della sua attività scientifica.

Dopo una sua visita negli Stati Uniti, negli anni Quaranta, rimase affascinato dalla possibilità di utilizzare le materie prime derivanti dallo "steam cracking" ed in particolare dalla disponibilità di olefine e diolefine. Nella sua attività scientifica iniziò pertanto ad occuparsi della trasformazione di questi prodotti in derivati utili per l'industria chimica di base. In quel suo viaggio fu inoltre favorevolmente impressionato sia dal numero di persone che in Usa si dedicavano alla ricerca, sia dalla loro organizzazione e quindi si impegnò a creare, anche in Italia, dei gruppi di ricerca che potessero occuparsi e specializzarsi nei molteplici aspetti che la ricerca stessa richiede.

Natta dedicò la sua attenzione ai vari aspetti della chimica: dalla ricerca di base, fondamentale per la comprensione di un processo chimico, alle applicazioni industriali alle quali i risultati delle sue ricerche potevano condurre. Per raggiungere quest'ultimo scopo sviluppò e mantenne contatti con le maggiori industrie chimiche attive in Italia ed in particolare con la Montecatini (successivamente diventata Montedison). Della sua attività scientifica in genere e delle sue ricerche sui polimeri ne è stato parlato precedentemente, su questa rivista [1]. Questo articolo vuole sottolineare, tra le varie ricerche a cui Giulio Natta prese parte, l'attenzione, da lui dedicata, all'idroformilazione delle olefine per la produzione di aldeidi e di alcoli. Probabilmente la ragione di questo interesse risiede nel fatto che in questa indagine si trovano riuniti gli interessi da lui sviluppati negli anni Venti verso la chimica dell'ossido di carbonio con quelli successivi dedicati alla utilizzazione delle olefine.

P. Frediani, Dipartimento di Chimica Organica - Polo Scientifico - Università di Firenze - Sesto Fiorentino (FI). piero.frediani@unifi.it

I primi studi

Nel 1938 infatti O. Roelen, nel corso delle sue ricerche sulla reazione di Fischer-Tropsch, aveva individuato e quindi brevettato [2] un processo per la sintesi di aldeidi da olefine, ossido di carbonio ed idrogeno. La scoperta di questa reazione, che è stata chiamata idroformilazione o *oxo sintesi,* ha aperto la strada alla catalisi omogenea ed ha reso evidente come l'applicazione della chimica organometallica poteva contribuire alla realizzazione dei processi industriali.

Natta si rese conto dell'importanza di questo processo che divenne, e lo è ancor oggi, un processo fondamentale per l'industria chimica. Egli pubblicò un primo studio su questo argomento nel 1945 [3] sulla base dell'ipotesi, che allora andava per la maggiore, che la reazione fosse catalizzata dal cobalto in fase eterogenea. Nel 1952 pubblicò un articolo [4] sulla cinetica dell'idroformilazione, sottolineando l'importanza di questo studio sia da un punto di vista teorico, per cercare di capire il meccanismo della reazione stessa, sia da un punto di vista industriale, per il dimensionamento dei reattori. Quello che sorprende è l'approccio, a tutto tondo, ad una reazione che il Natta stesso definì *"difficile da studiare in quanto fortemente esotermica, avviene a pressioni elevate e coinvolge una serie di reazioni secondarie che portano alla trasformazione dei prodotti formatisi in un primo momento"*. Fece costruire dall'officina del Politecnico di Milano (dal Sig. C. Origgi) un particolare reattore, che descrisse accuratamente nel suo lavoro [4]. Scelse un'appropriata olefina modello, il cicloesene, onde evitare la

G. NATTA - R. ERCOLI - S. CASTELLANO

Cinetica dell' ossosintesi

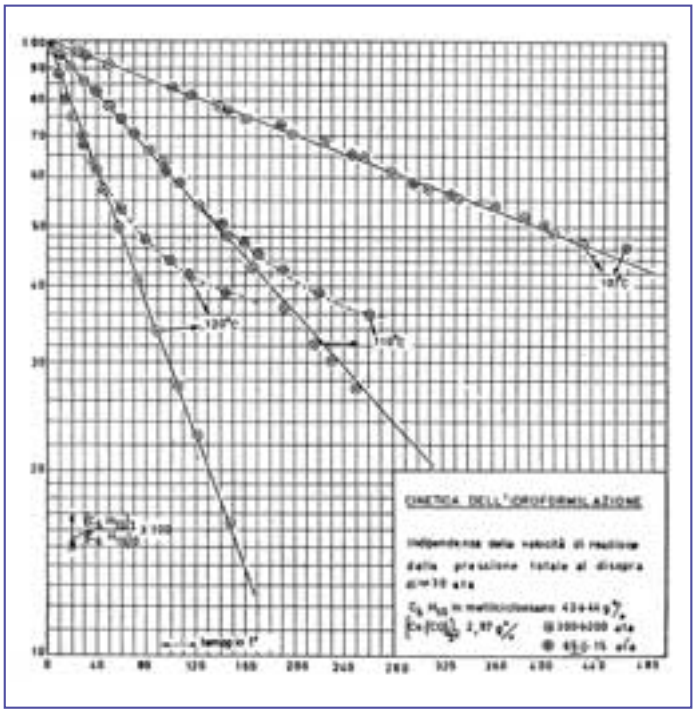
Nota II

Estratto dalla Rivista "La Chimica e l'Industria"

formazione di aldeidi isomere e le complicazioni che la loro formazione poteva creare per uno studio cinetico. Determinò la velocità di trasferimento dei gas dalla fase gassosa alla fase liquida, assumendo con ciò che la reazione avvenisse in soluzione, cioè che si fosse in presenza di un catalizzatore solubile nel mezzo di reazione e che anche i gas si sciogliessero nel solvente e successivamente reagissero. È sorprendente l'elevato numero di prove eseguite per questo studio. Se poi si considera che per analizzare la miscela di reazione non aveva a disposizione l'analisi gascromatografica (divenuta disponibile nei laboratori solo una diecina di anni dopo) si comprende che la mole di lavoro fu enorme. Doveva infatti separare mediante rettifica l'olefina che non aveva reagito e successivamente quantificarla mediante titolazione nella soluzione idrocarburica raccolta.
Più semplice era la determinazione delle aldeidi formatesi perché era sufficiente effettuare una titolazione su di un'aliquota dei prodotti della reazione utilizzando una soluzione di cloridrato di idrossilammina. Tenendo conto di queste necessità analitiche e per minimizzare gli errori commessi nelle manipolazioni, le prove dovevano essere effettuate utilizzando circa 1/2 mole di olefina, 100 ml di toluene contenente 0,2-5,0 g di dicobalto ottacarbonile e quindi un'autoclave della capacità di 1/2 litro in cui venivano compressi i gas. Deve essere ricordato che l'ossido di carbonio doveva essere sintetizzato per disidratazione dell'acido formico e successivamente compresso alla pressione della reazione. Da questa indagine Natta dedusse che la reazione era del primo ordine rispetto alla concentrazione della olefina che, utilizzando dicobalto ottacarbonile, la velocità di reazione aumentava in funzione della concentrazione del catalizzatore (e pertanto la reazione doveva avvenire in fase omogenea) e, sorprendentemente, di ordine zero rispetto alla pressione totale. Risultati analoghi furono confermati anche da altri autori [5]. Riportò successivamente questi studi anche sul *Journal of American Chemical Society* nel 1954 [6].

Gli studi successivi

Approfondì successivamente queste indagini, quando si consolidò l'opinione che la reazione si svolgesse esclusivamente in fase omogenea [7]. In quest'ultima indagine confermò che la cinetica della reazione era del 1° ordine rispetto all'olefina ed al catalizzatore ma, evidentemente il fatto che la reazione fosse di ordine zero rispetto alla pressione totale non lo convinceva. Studiò separatamente l'influenza dell'ossido di carbonio e dell'idrogeno, e riuscì ad evidenziare che la cinetica della reazione era del primo ordine rispetto all'idrogeno e del primo ordine, ma negativo, rispetto all'ossido di carbonio (almeno alle alte pressioni dei gas), mentre era di ordine variabile, rispetto all'ossido di carbonio quando si operava con basse pressioni di questo gas. Questi dati, che contraddicevano quelli precedentemente riportati, indussero Natta a studiare la cinetica di altre olefine, quali il propene ed il 2-etiles-1-ene. I risultati ottenuti confermarono che la cinetica, dedotta per il cicloesene, era la stessa di quella operante con le altre olefine. Venne infine proposto un ciclo catalitico in grado di razionalizzare i risultati ottenuti. Sulla base del meccanismo proposto fu calcolata un'equazione cinetica complessiva e fu osservato che i dati calcolati coincidevano con quelli sperimentali. Il prof. Natta concluse questa ricerca affermando che era necessaria un'approfondita conoscenza degli equilibri tra i diversi carbonili di cobalto per poter meglio precisare il meccanismo della reazione e gli stadi di attivazione sia dell'idrogeno sia dell'ossido di carbonio.



Gli sviluppi

La ricerca e le applicazioni industriali di questa reazione sono progredite: ai catalizzatori di cobalto sono stati aggiunti quelli di rodio, più selettivi e in grado di lavorare in condizioni notevolmente più blande. Questo processo può essere applicato sia per ottenere prodotti di base sia prodotti per la chimica fine e pertanto il costo del catalizzatore, notevolmente più alto per quello a base di rodio rispetto a quello a base di cobalto può avere una notevole importanza nella scelta del sistema catalitico. In un processo per la produzione di composti di base, le implicazioni economiche sono più stringenti mentre quando si deve ottenere un prodotto utile per la chimica fine, dato il maggior valore aggiunto del prodotto rispetto alle materie prime si hanno meno problemi nella scelta del sistema catalitico.
L'idroformilazione delle olefine è ancora oggi di interesse industriale [8] per la produzione di alcoli: dall'idroformilazione di olefine, quali il propene, si produce sia *n*-butanolo sia 2-etilesanolo mentre da olefine superiori si ottengono gli alcoli C_{11}-C_{22}. In Italia ad esempio utilizza questo processo la Condea Augusta SpA, ora Sasol. Anche l'interesse scientifico verso questa reazione è ancora notevole come evidenziato da una review del 2002 sull'idroformilazione [9] in cui sono citati 149 articoli ed altre 13 reviews che trattano, almeno in parte, questo argomento. Infine nell'ultimo convegno internazionale sulla catalisi omogenea (ISHC13) tenutosi a Tarragona (Spagna) nel 2002, oltre 40 su 340 comunicazioni vertevano sui processi di idroformilazione.
Tra i suggerimenti proposti in questi ultimi anni per l'idroformilazione, vi sono quelli di utilizzare come solvente l'acqua, oppure fluidi supercritici e/o di liquidi ionici. Addirittura Cole-Hamilton [10] ha proposto un processo bifasico in cui il catalizzatore

è disciolto in un liquido ionico mentre i reagenti ed i prodotti sono disciolti in CO_2 supercritica ($scCO_2$). La reazione avviene all'interfaccia tra le due fasi. Il catalizzatore rimane sempre nel reattore, disciolto nel liquido ionico mentre i reagenti ed i prodotti della reazione disciolti in $scCO_2$ sono trasferiti ad un separatore dal quale la CO_2 ed i gas non reagiti sono riciclati nel reattore mentre le aldeidi vengono ulteriormente purificate ed utilizzate.

Bibliografia

[1] P. Pino, *Chimica e Industria,* 2003, **85**(2), 12.
[2] O. Roelen, *Ger. Pat.* 849,548; *Chem. Zentr.,* 1953, 527.
[3] G. Natta, E. Beati, *Chimica e Industria,* 1945, **27**(1), 84.
[4] G. Natta, R. Ercoli, *Chimica e Industria,* 1952, **34**(9), 503.
[5] I. Wender *et al.,* Joint Symposium on Mechanism of Homogeneous and Heterogeneous Hydrocarbons Reactions. Div. of Petroleum Chemistry, ACS, Kansas City Meeting, 29 marzo-1 aprile 1954.
[6] G. Natta *et al., J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76,** 4049.
[7] G. Natta *et al., Chimica e Industria,* 1955, **36**(1), 6.
[8] a) H. Birmann, H. Bach, Oxo Synthesis, in B. Elvers *et al. (*Eds.), Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed. 1991, vol. A13, p. 321; b) P. Pino, *et el.,* Reactions of Carbon Monoxide and Hydrogen with Olefinic Substrates: The Hydroformylation (Oxo) Rreaction, in I. Wender, P. Pino (Eds.), Organic Syntheses via Metal Carbonyls Vol. 2, J. Wiley & Sons, New York, 1977, p. 43; c) I. Tkatchenko, Synthesis with Carbon Monoxide and a Petroleum Product, in G. Wilkinson *et al.* (Eds.), Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 8, Pergamon Press, Oxford, 1982, p. 115; d) C.D. Frohning, C.W. Kohlpainter, Hydroformylation (Oxo Synthesis, Roelen Reaction), in B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 1, VCH, Weinheim, 1996, p. 29. e) P.W.N.M. van Leeuwen, C. Claver, Rhodium Catalyzed Hydroformylation, Kluwer, Dordrecht, 2002.
[9] F. Ungváry, *Coord. Chem. Rev.,* 2002, **238,** 61.
[10] a) M.F. Sellin *et al., Chem. Comm.,* 2001, 781; b) T.E. Kunene *et al.,* ISHC-13, Tarragona (Spagna) 3-7/9/2002, abstract p. 217

Il fascino nascosto di un escluso

Si è inaugurata lo scorso marzo a Milano (Palazzo dell'Arte, viale Alemagna), la mostra "Asfalto: il carattere della città", organizzata dalla Triennale, promossa e sponsorizzata da Siteb, Associazione Italiana Bitume Asfalto Strade. È la prima volta che all'asfalto è dedicata una mostra "culturale".
L'asfalto è un protagonista del nostro paesaggio e della città metropolitana. Meriterebbe quindi un posto di rispetto, se non altro per l'estensione e l'ubiquità della sua presenza, eppure figura fra gli esclusi. È talmente connaturato con l'immagine urbana ed extraurbana, che non vi prestiamo più attenzione.
L'asfalto costituisce le arterie (le strade) in cui scorre la linfa vitale della nostra civiltà. Sopporta l'immenso impatto dei mastodontici aerei che ci portano da un continente all'altro, è l'ombrello che tiene lontano l'acqua e l'umidità dalle nostre case. È stato lo strumento decisivo della lotta contro la polvere, a favore dell'igiene e di una migliore qualità di vita.

Inerti colorati e strisce dei possibili colori realizzabili nelle pavimentazioni

A torto appare a molti come un materiale banale, disprezzabile nella sua contemporaneità (magari confuso con il catrame), rispetto a materiali ritenuti più antichi e naturali come i laterizi. È ampiamente documentato che oltre 6.000 anni fa veniva commercializzato e usato come legante e impermeabilizzante. Le fonti storiche non mancano, anche in Italia: un reperto del museo di Chieti ci mostra un pane di asfalto naturale della Maiella del III° secolo con impresso in latino il sigillo della cava di produzione. Per riscattare questo materiale ingiustamente negletto non bastano le sue incredibili proprietà: solido e forte a temperatura ambiente, capace di resistere a grandi carichi, eccezionale collante ed impermeabilizzante, ma al tempo stesso docile, malleabile, liquido quando serve e se non bastasse, completamente riciclabile.
Anche oggi che il materiale base dell'asfalto (il bitume) viene in massima parte prodotto dalle raffinerie di petrolio, esso continua a celare dentro il suo nero manto la più complessa struttura chimica che un materiale organico possa presentare, ancora misteriosa per alcuni versi. Chi ci lavora, sia a livello di ricerca sia di applicazione, ne subisce il sottile fascino e non sa staccarsene (e non solo per l'intrinseca "appiccicosità" del materiale).
Questo interesse per il bitume e l'asfalto è uno dei collanti del Siteb, l'Associazione Italiana Bitume Asfalto Strade, che raccoglie tutto il variegato mondo che gravita intorno all'asfalto: i produttori di bitume e di conglomerato (l'asfalto stradale), i costruttori di macchine e impianti, i gestori delle strade e autostrade, i fabbricanti di membrane, le pubbliche amministrazioni responsabili delle costruzioni e manutenzioni. Non è una associazione di lobbying o di promozione commerciale, ma di guida e aiuto allo sviluppo delle tecnologie, della qualità e delle buone pratiche, anche nel campo di sicurezza e ambiente, con una forte valenza e cultura internazionale. Il mondo dell'asfalto non è statico, ma in continua evoluzione. Solo alcuni anni fa il progetto americano Shrp (Strategic highway research program) ha rivoluzionato il modo di valutare le prestazioni dell'asfalto. L'invenzione, abbastanza recente, dell'asfalto drenante che utilizza bitumi modificati con polimeri, ha comportato un grande sforzo di ricerca.
Ora si studia la possibilità di fare pavimentazioni "perpetue" o addirittura di stendere l'asfalto con grossi rulli, come una moquette, nonché di gestire tutti i lavori e le macchine via satellite. La mostra della triennale, curata dall'Architetto M. Zardini, non è né tecnica né storica, è qualcosa di diverso: essa ha colmato una lacuna, restituendo anche a questo materiale il posto che merita nella fantasia e nell'immaginario collettivo. Per chi desidera saperne di più si suggeriscono le letture:

- M. Zardini, Asfalto: il carattere della città, Catalogo della mostra, Ed. Electa, Triennale, 2003.
- C. Giavarini, M. Scarsella, Struttura e composizione del bitume, *Chimica e Industria,* 1993, **75**(11), 754.
- C. Giavarini, Il cammino dell'asfalto, *Le Strade,* 2002, **11,** 134.

Carlo Giavarini, Presidente del Siteb