



Doctoral Thesis

Riduzione catalitica degli acidi bicarbossilici liberi ed esterificati

Author(s):

Sommaruga, Marco

Publication Date:

1953

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000088929> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. No. 2069

Riduzione catalitica degli acidi bicarbossilici liberi ed esterificati

TESI DI LAUREA

presentata alla
Scuola Politecnica Federale in Zurigo

per il conseguimento
del grado di Dottore in scienze tecniche

da

MARCO SOMMARUGA

da Lugano

ingegnere chimico diplomato S. P. F.

Relatore: Prof. Dr. A. Guyer
Correlatore: P.-D. Dr. A. Bieler

BELLINZONA 1953

S. A. GRASSI & CO

RIASSUNTO

Nel corso di questo lavoro è stata studiata la riduzione catalitica ad alta pressione degli acidi bicarbossilici liberi ed esterificati a glicoli.

1. Da una ricerca sistematica delle migliori condizioni di riduzione per la serie omologa degli esteri dietilici degli acidi bicarbossilici con atomi di carbonio da 10 a 4 risulta che la pressione e la quantità di catalizzatore di ossido di rame-cromo con e senza bario influiscono principalmente sulla velocità di reazione. La pressione deve aggirarsi sulle 250 at e la quantità di catalizzatore deve aumentare dal 5% al 10% in peso col diminuire del peso molecolare dell'estere, per evitare il pericolo di formazione di prodotti secondari del glicol.

2. È stato stabilito che la temperatura di riduzione definita migliore, quella cioè che favorisce una resa massima in glicol pari al 93-95%, deve decrescere da 300° fino a 250-260° C col diminuire del peso molecolare dell'estere. A una temperatura inferiore alla migliore la velocità di reazione è troppo bassa; a una temperatura superiore invece si formano facilmente composti di riduzione del glicol, quali l'alcool monovalente e l'idrocarburo. Per il glutarato e il succinato di etile si denota inoltre la formazione di composti di ciclizzazione quale l'ossido polimetilenico e il lattone γ -butirrico.

3. Dal malonato di etile non si ottiene il trimetilenglicol ma il propionato di etile e l'alcool n-propilico, mentre l'ossalato di etile si riduce a etilenglicol con una resa dell'80%.

4. Gli acidi bicarbossilici ad alto peso molecolare sono riducibili quantitativamente a glicoli con qualsiasi catalizzatore di rame. I termini medi invece, dall'acido undecanbicarbossilico a quello suberico, si riducono più difficilmente in presenza di ossido di rame-cromo-bario, specialmente coll'aumentare dell'acidità dell'ambiente. Quale reazione secondaria importante è da segnalare la formazione di estolidi di diverso peso molecolare per condensazione del composto intermedio di riduzione, l'acido ω -ossicarbossilico. Sottoponendo le miscele di reazione a ulteriore riduzione con catalizzatore fresco si ottengono delle rese in glicol praticamente quantitative.

5. In presenza di solo ossido di rame la riduzione degli acidi bicarbossilici liberi decorre con rese molto alte in glicol fino all'acido pimelico. Per l'acido adipico con questo catalizzatore si formano in predominanza esteri, mentre per i termini inferiori la riduzione diventa praticamente impossibile.

6. In presenza di solventi con grado di basicità relativamente alto, quale l'etanol, la riduzione degli acidi con ossido di rame-cromo-bario è solo parziale. Oltre al glicol si forma l'estere dietilico dell'acido. In presenza di diossano, che per la sua minima basicità non permette una dissociazione dell'acido, la riduzione a glicol è di gran lunga superiore, anche per gli acidi a basso peso molecolare quali gli acidi adipico e glutarico. Nello stesso solvente l'ossido di rame, all'op-

posto dell'ossido di rame-cromo-bario, non catalizza che minimamente la riduzione dell'acido.

7. Dal confronto dei risultati ottenuti per la riduzione degli acidi sia bibasici che monobasici, appare evidente che l'azione dei catalizzatori è analoga, l'ossido di rame risultando in ambedue i casi più attivo di quello di rame-cromo-bario. Non si è potuto invece constatare l'esistenza di una relazione tra il rapporto del numero di gruppi carbossilici e quello degli atomi di carbonio degli acidi con la resa in glicol rispettivamente in alcool.

8. Confrontando l'attività dei catalizzatori rileviamo che l'ossido di rame-cromo-bario catalizza molto meglio dell'ossido di rame la riduzione degli esteri e degli acidi bicarbossilici liberi, quest'ultimi solo se sciolti in solventi con minima basicità. La presenza di bario nel catalizzatore di rame-cromo infonde allo stesso una minor azione deidratizzatrice, evitando con ciò la formazione di composti secondari.

L'ossido di rame è invece un catalizzatore più energico e tipico per la riduzione degli acidi bicarbossilici liberi in assenza di solventi.

9. Sono stati calcolati la costante di equilibrio e il grado di conversione del sebacato di etile a decametilenglicol a diverse temperature e pressioni di reazione. Gli stessi valori termodinamici sono pure stati calcolati per la riduzione del glicol ad alcool monovalente e per la riduzione dell'acido sebacico libero al glicol corrispondente. I risultati così ottenuti concordano in linea di massima con i dati sperimentali.