

G. NATTA e M. STRADA

La sintesi dal gas d'acqua di alcoli superiori al metilico

.....

Estratto dal "Giornale di Chimica Industriale ed Applicata,"

Anno XII, APRILE 1930-VIII - pag. 169



MILANO
VIA S. PAOLO, 10

La sintesi dal gas d'acqua di alcoli superiori al metilico.*

Le sintesi da ossido di carbonio e idrogeno.

Il problema della fabbricazione industriale di composti organici ossigenati dai componenti del gas d'acqua si può ritenere come uno dei più importanti della attuale chimica organica sintetica. Ci si può render conto dell'interessamento per questo problema, dimostrato dai più importanti gruppi industriali europei e nord-americani, sfogliando la letteratura dei brevetti dell'ultimo quinquennio. Nelle ricerche da noi eseguite negli elenchi dei brevetti tedeschi, inglesi, francesi ed americani abbiamo rintracciato complessivamente quasi un centinaio di brevetti sull'argomento, in gran parte chiesti dalla BADISCHE e dalla I. G. FARBENINDUSTRIE.

All'immediato anteguerra risalgono i primi generici brevetti della BADISCHE (1), dai quali risulta che sotto elevate pressioni e temperature l'ossido di carbonio e l'idrogeno possono reagire in presenza di adatti catalizzatori, contenenti alcali, per formare miscele molto complesse di idrocarburi e derivati di questi, comprendendo con questa ultima denominazione al-

(*) Comunicazione preliminare tenuta in Milano alla Sezione Lombarda della Associazione Italiana di Chimica il 15 gennaio 1930.

Il lavoro completo con la parte sperimentale verrà pubblicato prossimamente.

(1) BADISCHE AN. U. SODA FABR., D.R.P. 293.787, 8-3-1913 (23.8-1916); D.R.P. 295.202, 31-5-1914 (8-11-1916); D.R.P. 295.203, 23-6-1914 (8-11-1916); E.P. 20.488, 10-9-1913 (10-6-1915); U.S.P. 1.201.850, 11-2-1914 (17.10-1916).

cooli, aldeidi, chetoni, eteri, acidi, ecc. della serie grassa. La complessità delle miscele ottenute per sintesi e la incompleta utilizzazione dei gas, trasformati in gran parte in acqua, anidride carbonica, metano ed altri idrocarburi gassosi, non potevano permettere che questi primi processi ricevessero applicazioni pratiche.

Dopo una stasi, corrispondente al periodo della guerra ed all'immediato dopo guerra, le ricerche vennero riprese, come si può osservare dal numero di brevetti chiesti dal 1924 ad oggi (2).

Si era cercato, variando i catalizzatori, di giungere a dei processi di sintesi che come composizione dei prodotti ottenuti e come utilizzazione dei gas reagenti meglio rispondessero alle esigenze di una produzione industriale. I primi e più importanti risultati da questo punto di vista si ebbero nella sintesi dell'alcool metilico. Si era trovato infatti che alcuni catalizzatori costituiti prevalentemente da ossido di zinco o da rame ridotto, ottenuti in speciali condizioni, possono promuovere la sintesi dell'alcool metilico e permettere di ottenerlo ad un elevato grado di purezza, mentre la presenza di alcali e di metalli a carattere fortemente idrogenante promuove prevalentemente, soprattutto per un lungo contatto dei gas coi catalizzatori, la formazione di idrocarburi e di composti organici ossigenati ad elevato peso molecolare.

La complessità delle miscele ottenibili in queste ultime condizioni sono messe in evidenza dai noti lavori di Franz FISCHER. Il suo «Syntol» proposto anche come carburante (avendo un potere calorifico di oltre 7000 calorie) è costituito da una miscela complessissima contenente: 10 % di acidi (di cui 5,5 % inferiori ai valerianici), 29 % di alcoli, aldeidi e chetoni solubili (di cui circa il 16 % tra alcool metilico, etilico ed il 5 % di acetone), 11 % di olii parzialmente solubili in acqua, 50 % di olii insolubili, contenenti circa il 30 % tra aldeidi e chetoni (3). Si capisce

(2) Una rassegna dei numerosi brevetti sull'argomento si trova nella nota di uno degli autori nel fascicolo di gennaio di questo giornale: vol. 12, 13 (1930).

(3) F. FISCHER, «Conversion of coal in to oils» 1925.

F. FISCHER E H. TROPSCH, D.R.P. 411.216, 3-11-1922 (26-3-1925); *Brennst. Chem.* 4, 276 (1923), 5, 201, 217 (1924); 7, 97, 299 (1926); 8, 65 (1927); *Ber.*, 59, 830 (1926).

facilmente che, a parte il suo uso (economicamente discutibile) come combustibile liquido, una miscela di questo genere, nella quale sono presenti almeno una cinquantina di composti diversi (di cui circa una ventina sono stati identificati), difficilmente potrebbe trovare applicazioni industriali. Troppo laborioso risulterebbe d'altronde un processo che volesse ottenere dal prodotto greggio i diversi componenti ad uno stato di purezza tale da renderli commerciabili. Inoltre nella produzione del sintolo con catalizzatori costituiti da ferro metallico ed idrati alcalini si forma sempre una certa quantità di metano e di altri idrocarburi gassosi e quindi non si riesce ad avere una completa trasformazione del gas d'acqua in composti organici liquidi.

Altri ricercatori si sono invece dedicati, sempre partendo dal gas d'acqua, alla sintesi di idrocarburi liquidi, usando metalli ridotti ed operando a relativamente basse pressioni e temperature (4). I metodi basati sull'uso di metalli ridotti, quali il nichelio ed il cobalto, sono molto delicati, soprattutto riguardo al surriscaldamento del catalizzatore. Non permettono di ottenere che dei rendimenti piuttosto bassi, non evitano una notevole formazione di metano e di altri idrocarburi gassosi e comunque non sembrano per ora avere un fondamento economico.

I catalizzatori a base di ossido di zinco e di idrati o carbonati alcalini.

Abbiamo così brevemente riassunto lo stato delle nostre nozioni al momento in cui ci siamo occupati del problema. Dopo esserci dedicati alla sintesi dell'alcol metilico, ottenendo risultati in parte già pubblicati (5), dei quali riferiremo più estesamente in altra occasione, ci siamo dedicati al problema della sintesi degli

(4) Processi di sintesi di idrocarburi con catalizzatori contenenti metalli del gruppo del ferro e particolarmente cobalto sono descritti nei brevetti: I. G. FARBENINDUSTRIE AKT. GESELL., Brev. Fr. 635.950, 14-6-1927 (28-3-1928); Brev. Fr. 643.784, 12-11-1927 (22-9-1928); catalizzatori contenenti ferro ottenuto per decomposizione del ferro carbonile: nel E. P. 271452, 22-5-1926 (10-9-1928); contenenti solfuri metallici: E. P. 269521, 14-4-1926 (4-6-1928). C. R. HOVER, M. J. DORCAS, W. D. LANGLEI E H. G. MICKELSON, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 49, 796 (1927).

alcooli superiori al metilico. L'indirizzo delle nostre ricerche è stato rivolto allo studio di catalizzatori e di condizioni sperimentali tali da ridurre al minimo la formazione di idrocarburi, aldeidi, chetoni, acidi, eteri, ecc. e di giungere quindi alla produzione sintetica di miscele costituite prevalentemente da alcoli ed il più possibilmente esenti da altri composti organici.

Avendo osservato che la formazione di idrocarburi è favorita dalla presenza di metalli liberi o di ossidi facilmente riducibili e la formazione di composti non saturi dalla presenza di sostanze a carattere disidratante e di un eccesso di ossido di carbonio, mentre la formazione di alcoli superiori è soprattutto favorita dalla presenza di basi forti, abbiamo creduto di seguire una buona via aggiungendo ai catalizzatori che permettono la sintesi di alcool metilico purissimo soltanto certi sali di metalli alcalini.

Abbiamo escluso dai catalizzatori i metalli liberi, gli ossidi facilmente riducibili e gli ossidi di metalli a diverse valenze, quali quelli del 4°, 5°, 6°, 7° gruppo del sistema periodico, che sono tanto esaltati negli ultimi brevetti della BADISCHE e della I. G. sulla sintesi di composti organici ossigenati (6). Il cromo, ad esempio, che sotto forma di ossido o di suoi composti, in presenza di ossidi di zinco e di basi forti, è stato più volte proposto per questo genere di sintesi, non si può ritenere allo stato libero un catalizzatore adatto nè per la sintesi dell'alcool metilico nè di al-

(5) G. NATTA, *Giorn. Chim. Ind. Appl.* 12, 13 (1930).

G. NATTA e M. FALDINI, Brev. It. 260.432, 20-7-1927; Brev. Fr. 658.788, 18-6-1928 (19-6-1926); G. NATTA, Brev. It. 267.698, 13-3-1928; Brev. It. 266.875, 11-2-1928; Brev. Fr. 670.763, 4-3-1929 (4-12-1929) Brev. It., N. Dom. 373-3054, 23-10-1929.

(6) BADISCHE AN. X. SODA F., Brev. It. 244.291, 27-9-1923; E. P. 229.714, 23-8-1923, (23-2-1925); Brev. It. 225.011, 8-10-1923; E.P. 227.147, 23-8-1923 (29-12-1924); D.R.P. 441.433, 27-9-1923 (7-3-1927) Brev. Fr. 571-356, 1-10-1923 (16-5-1924); Brev. Fr. 571-354, 1-10-1923 (16-5-1924); Brev. It. 230.753, 22-5-1924; E. P. 240.955, 29-7-1924 (15-10-1925); Brev. Fr. 581-816, 19-5-1924 (6-12-1924); E.P. 254.760, 2-2-1925, (2-7-1926); E. P. 254.819, 9-3-1925 (9-7-1926); Brev. Fr. 597.328, 23-3-1925 (18-11-1925); E.P. 286.010, 18-8-1926, 20-2-1928). I. G. FARBENINDUSTRIE ART. GES., Brev. Fr. 635.950 14-6-1927, (28-3-1928); Br. Fr. 643.784, 12-11-1927 (22-9-1928); E. P. 300.294, 7-7-1927, (7-11-1928); Br. Fr. 650.237, 1-3-1928 (7-1-1929); G. PATART, Brev. It. 247.220, 29-3-1926; E.P. 250.563, 9-4-1925 (29-8-1927).

cool più alti. E' stata già esposta (7) la funzione del cromo nei catalizzatori usati per la sintesi dell'alcool metilico. L'ossido libero, se impiegato a temperature superiori ai 390° - 400° , quali devono essere usate per la produzione sintetica degli alcoli superiori, promuove molte reazioni secondarie (formazione di metano, idrocarburi, composti non saturi ecc.). Nei catalizzatori contenenti cromati alcalini, il cromito, che si forma in un primo tempo per riduzione, viene decomposto, nelle condizioni di temperatura e pressione usate nella sintesi, dall'anidride carbonica presente sempre nei gas reagenti. Si può così formare dell'ossido di cromo libero la cui azione diretta come catalizzatore è nociva, soprattutto ad alte temperature. Analogamente si comportano altri ossidi di metalli del 6° e 7° gruppo del sistema periodico. E' per queste ragioni che ne abbiamo evitato l'impiego.

In una prima serie di ricerche abbiamo perciò esaminato come catalizzatori per alcoli superiori dei prodotti ottenuti semplicemente impregnando con idrati o carbonati alcalini certi catalizzatori, che ci erano risultati particolarmente adatti per la sintesi del solo alcool metilico e che avevamo ottenuto per calcinazione a bassa temperatura del carbonato neutro minerale di zinco (smithsonite). L'eliminazione dell'anidride carbonica a temperature relativamente basse (circa 400°) non altera la forma esterna del minerale e lascia un ossido di zinco che presenta una alta porosità, minutamente suddivisa, e perciò una elevata superficie specifica, che giustifica, anche secondo le moderne vedute di LANGMUIR sulla catalisi, l'elevata attività di questi prodotti.

La smithsonite da noi usata produce da sola, agendo ad alta pressione su miscele di ossido di carbonio ed idrogeno, soltanto alcool metilico molto puro (8), se si opera a temperature non superiori ai 380° - 390° . Produce inoltre piccole quantità di acqua e di etere metilico, formatisi per disidratazione dell'alcool stesso, a temperature superiori ai 400° .

Ben diverso è il prodotto ottenuto nelle stesse con-

(7) G. NATTA, *Gior. Chim. Ind. Appl.* 12, 13 (1930).

(8) G. NATTA, Brev. It. 267.698, 13-3-1928; Brev. Fr. 670.763, 4-3-1929, (4-12-1930).

dizioni sperimentali (390°-420° temp., 250-300 atmosfere di pressione, velocità dei gas: 2-7 mc/ora per litro di catalizzatore) usando come catalizzatore la stessa smithsonite impregnata con idrati o con certi sali di metalli alcalini.

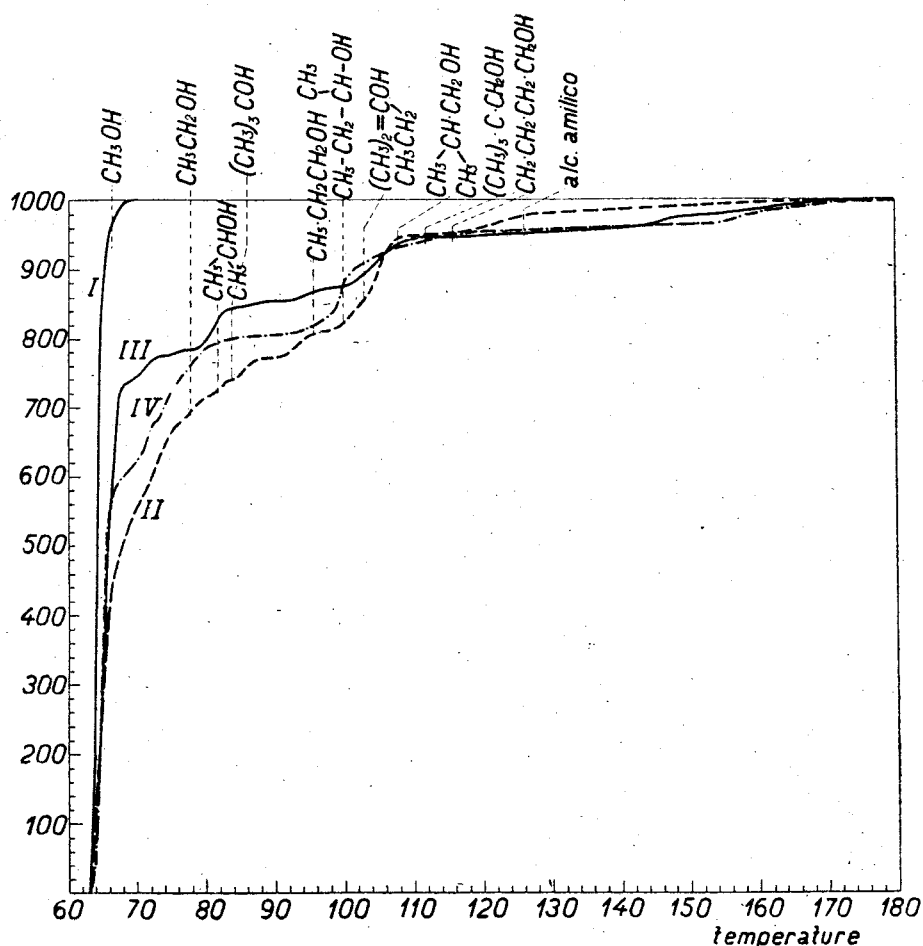
L'impregnazione è semplicemente fatta imbibendo la smithsonite calcinata, per sè porosissima, con una soluzione satura e calda del sale alcalino.

La reazione e la separazione dei prodotti di sintesi sono effettuate cogli stessi dispositivi impiegati nelle nostre prime ricerche sulla sintesi dell'alcool metilico ed anche i gas reagenti sono preparati nello stesso modo. Soltanto il rapporto $CO:H_2$, come vedremo in seguito, è leggermente modificato.

Ad esempio con un catalizzatore contenente il 29 % in peso di carbonato potassico, il prodotto greggio è un liquido limpidissimo di odore etereo non sgradevole, di densità compresa tra 0,85 e 0,89, e risulta più o meno colorato in verde od in giallo per la presenza di tracce di rame, proveniente dalla serpentina in questo metallo usata per la condensazione, e di carbonili. La curva II della fig. 1^a rappresenta la curva di distillazione del prodotto disidratato e trattato con idrato potassico per fissare gli acidi e saponificare gli eteri presenti. Nel diagramma in fig. 1^a le ascisse rappresentano la temperatura dei vapori alla sommità della colonna di rettifica, le ordinate rappresentano le quantità complessive di liquido, distillato dall'inizio sino a quella temperatura, espresse in percentuale volumetrica della quantità totale del distillato nell'intera prova. Le prime frazioni del distillato sono incolori, solo quelle ottenute al di sopra di 90° sono leggermente giallognole e solo parzialmente solubili in acqua.

Il liquido distillato è costituito prevalentemente da alcoli. L'alcool metilico non rappresenta però che il 50 % circa degli alcoli mentre l'etilico raggiunge almeno il 15 %; si ha inoltre parecchio alcool isopropilico e propilico normale, circa il 20 % di butilici ed amilici e tra essi in notevole prevalenza l'isobutilico.

E' importante osservare che non risulta necessaria per la formazione di alcoli superiori la presenza di metalli liberi che agiscano da trasportatori di idroge-



- I Smithsonite calcinata sola.
 II » » impregnata col 40% K_2CO_3 in peso
 III » » » 38% $HCOOK$ » »
 IV » » » 26% CH_3COOK » »

Fig. 1

no, e che è sufficiente, a differenza di quanto afferma il FISCHER, la presenza di ossido di zinco e di composti di metalli alcalini.

I risultati negativi ottenuti dal FISCHER (9) con catalizzatori contenenti ossido di zinco ed idrato potassico si devono forse attribuire al fatto che l'alcali era presente in forte eccesso, superiore alla quantità richiesta per trasformare tutto l'ossido di zinco in zinco alcalino.

Relativamente piccola è la percentuale di acidi grassi, di aldeidi e chetoni contenuti nel prodotto greggio ottenuto col nostro metodo, se si confronta coi prodotti ottenuti dal FISCHER nel suo sintolo.

(9) F. FISCHER E H. TROPSCH, *Brennst. Chem.* 5, 205 (1924)

Ad esempio con un catalizzatore costituito da smithsonite impregnata col 29 % del suo peso di idrato potassico si è ottenuto un prodotto, molto ricco di alcoli superiori al metilico, che a differenza di quello ottenuto con carbonato potassico, si separava già appena raccolto dagli apparecchi di sintesi in due strati, uno costituito da prodotti insolubili in acqua, che rappresenta il 15 % del volume totale, l'altro da una soluzione idro-alcoolica. Malgrado la notevole produzione di composti organici insolubili nell'acqua la percentuale complessiva di acidi grassi sia liberi che combinati (calcolati come acido propionico), risultò nelle diverse prove compresa tra il 4,17 e 5,46 %, mentre le aldeidi ed i chetoni rappresentano nella parte solubile circa 1,0 % (calcolato come aldeide propionica). Il numero di iodio del prodotto greggio è 7,1 (espresso in mmgr. di iodio per grammo).

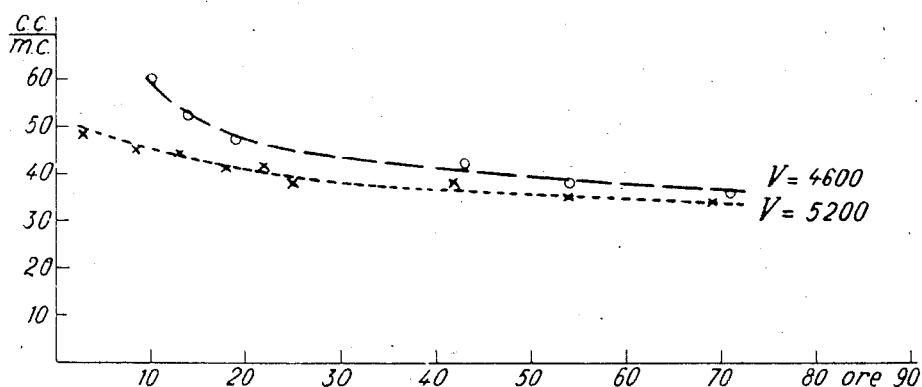


Fig. 2

Sostituendo al potassio il rubidio od il cesio le proprietà dei catalizzatori non variano notevolmente. Con un catalizzatore contenente il 13 % di carbonato di rubidio si è trovato nel prodotto ottenuto mantenendo il catalizzatore al di sopra di 400° il 12 % di insolubile in acqua, circa il 62 % di alcoli ed altri prodotti organici ossigenati solubili in acqua ed il 26 % di acqua. Gli acidi risultano complessivamente dal 3,92 al 4,17 %, le aldeidi ed i chetoni il 7,26 % (la cifra più alta da noi ottenuta con questi metodi), il numero di iodio 4,9. Operando invece al di sotto dei 400° l'insolubile risulta 8,3 %, gli acidi complessivamente il 3,20 %, le aldeidi e chetoni 3,85 %, il numero di iodio 4,22.

Questi catalizzatori ottenuti con idrati e carbonati alcalini, hanno però l'inconveniente di presentare una attività catalitica che diminuisce col tempo. La produzione di alcoli e soprattutto di quelli superiori al metilico si riduce notevolmente anche solo dopo qualche diecina di ore di funzionamento. Le curve della fig. 2 rappresentano appunto come varia col tempo la quantità di condensato greggio ottenuto per ogni metro cubo di gas passato sul catalizzatore contenente il 29 % di carbonato potassico.

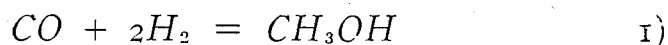
Reazioni che avvengono durante la catalisi.

Ci si può facilmente rendere conto della ragione della diminuzione dell'attività catalitica esaminando il catalizzatore invecchiato. Ha perduto la massima parte della sua porosità ed acquistato un aspetto untuoso. Trattato con acido cloridrico si scioglie, ma si separano delle gocce oleose alla superficie del liquido. Tale strato oleoso, che risulta quasi interamente solubile negli alcali caustici è costituito principalmente da acidi della serie grassa: acetico, propionico, butirrici, valerianici, ecc. Soprattutto elevata è la percentuale relativa degli acidi bollenti, sotto una pressione ridotta 30-40 mm. di mercurio, dai 100° ai 150°.

L'aumento di volume per la trasformazione dell'idrato o del carbonato potassico in sali di acidi ad alto peso molecolare finisce con ridurre la porosità del catalizzatore, ad alterarne la superficie ed a ridurne conseguentemente l'attività.

Questi acidi grassi si trovano sul catalizzatore sotto forma di sali di metalli alcalini. La loro presenza ci ha suggerito una interpretazione del processo di sintesi degli alcoli superiori, che riteniamo la più probabile e che in parte fu intravvista anche da FISCHER. La sintesi avverrebbe per più fasi successive che giustificano la complessità dei prodotti greggi.

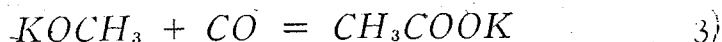
In una prima fase l'ossido di zinco promuove la sintesi dell'alcool metilico:



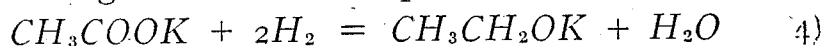
Questo reagisce con l'alcali per formare il metilato:



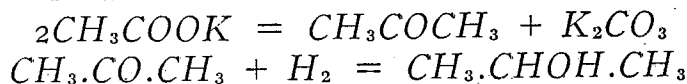
che fissa l'ossido di carbonio secondo la nota reazione:



per formare il sale potassico dell'acido acetico che viene poi idrogenato ad etilato potassico:



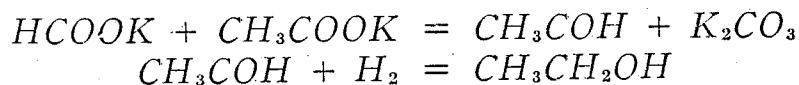
L'acqua formatasi in questa e nella reazione 2) idrolizza l'alcoolato rigenerando la potassa caustica e liberando l'alcool etilico. Se una parte dell'etilato resta inalterata può fissare a sua volta ossido di carbonio per formare con reazioni analoghe del propionato riducibile ad alcool propilico. La formazione dell'alcool isopropilico si può interpretare ammettendo una decomposizione pirogenica dell'acetato potassico, favorita dalla presenza di ossido di zinco, con formazione di acetone, che viene immediatamente idrogenato ad alcool isopropilico:



La presenza di acetone è difatti facilmente osservabile quando si opera in difetto di idrogeno e fu riscontrata in quantità notevoli da FISCHER nel sintolo.

La formazione di alcool isobutilico avrebbe perciò luogo attraverso il metiletiletone.

Gli alcoli normali potrebbero formarsi secondo le reazioni 3) e 4). Ma essendo l'idrogenazione della 4) piuttosto difficile è probabile che degli alcoli normali si formino anche per idrogenazione delle aldeidi formatesi per decomposizione pirogenica di miscele di sali alcalini di acidi grassi con formiati alcalini, secondo la nota reazione:

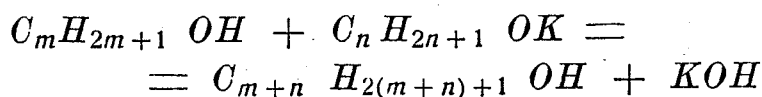


La fondatezza di questa ipotesi viene confermata coll'esame del comportamento di catalizzatori contenenti esclusivamente uno dei prodotti intermedi solidi delle reazioni precedentemente indicate.

Usando come catalizzatore dell'ossido di zinco impregnato di formiato potassico si è osservata la formazione di rilevanti quantità di alcool metilico, etilico ed isopropilico. Anche usando un catalizzatore contenente dell'acetato potassico si formano notevoli quantità di etilico ed isopropilico, mentre quest'ultimo si forma in quantità molto minori se si usa-

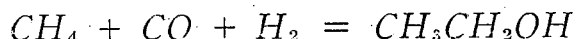
no catalizzatori a base di carbonato potassico. E' interessante osservare che con i catalizzatori descritti non si formano nè idrocarburi gassosi nè idrocarburi liquidi leggeri.

La formazione degli alcoli normali più elevati si può anche interpretare secondo la reazione (10):



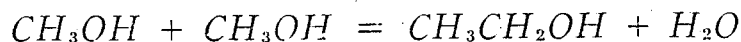
Questa reazione, che è stata effettuata in molti casi, non permette però, come ha anche osservato il FISCHER, di ottenere i primi termini degli alcoli normali, perchè non è seguita dall'alcool metilico. Non si riesce ad esempio ad ottenere alcool etilico per reazione del metilico con metilato sodico.

Queste interpretazioni sono certamente più verosimili di quella data da PATART e da CASALE (11), i quali ritengono che l'alcool etilico si formi dal metano secondo una reazione di questo tipo:



tanto più che è assolutamente dimostrato che il metano non reagisce con l'ossido di carbonio in alcun modo alle temperature usate per la sintesi degli alcoli.

D'altro lato la reazione:



da alcuni supposta, che verrebbe catalizzata dagli alcali caustici per le loro proprietà disidratanti, non spiegherebbe la attività catalitica dell'acetato e del propionato potassico, la necessità della presenza di metalli a forti proprietà basiche, la inefficacia per la formazione di alcoli superiori di tutte le altre sostanze a carattere disidratante.

Già FISCHER e la BADISCHE (12) hanno rilevato la importanza che ha la forza della base nel promuovere

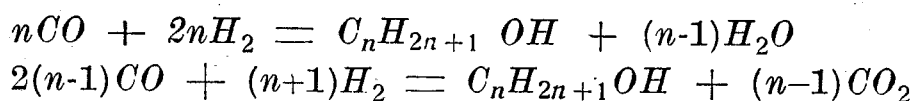
(10) GUERBET, *Ann. Chim. Phys.* (7) 27, cs (1902); *Bull. Soc. Chim.*, Paris (3) 27, 581 (1902).

(11) M. G. PATART, Brev. Fr. 540.543, 19-8-1921 (12-6-1922); L. CASALE Brev. It. 248.374, 28-5-1925; Brev. Fr. 605.670, 4-11-1925, (31-5-1926) E.P. 252.712, 28-5-1925 (23-6-1927); E.P. 252.573, 27-7-1925, (3-6-1926).

(12) F. FISCHER «Conversion of Coal into Oils» 1925; F. FISCHER e H. TROPSCH D.R.P. 411.216, 3-11-1922 (26-3-1925); *Brennst. Chem.*, 5, 354 (1928).

questo genere di sintesi ed hanno osservato che il cesio, il rubidio e il potassio sono più efficaci del sodio, questo lo è più del litio, il bario lo è più del calcio, mentre noi abbiamo osservato che il magnesio non promuove affatto la sintesi di alcoli superiori. Questo comportamento è giustificato dalle reazioni 2) e 4), basate sulla formazione di alcoolati. Per la facilità con cui questi si idrolizzano la loro formazione in presenza di acqua è solo possibile con basi molto forti. La loro stabilità a temperature alte è favorita dalla pressione.

Anche le seguenti reazioni indicate da diversi autori (13):



possono soltanto rendere un'idea del bilancio complessivo del processo, ma non possono corrispondere ad un equilibrio chimico.

FISCHER e TROPSCH (13) avevano anche supposto che la formazione dei diversi composti, di cui è costituito il sintolo, sia prevalentemente dovuta ad una idrogenazione di prodotti di condensazione della formaldeide. Detti AA. ritengono che questo sia il primo composto che si forma da ossido di carbonio ed idrogeno in presenza di metalli idrogenanti e basano le loro affermazioni sul fatto che ne era stata rivelata la presenza anche operando alla pressione ordinaria, con catalizzatori contenenti ferro metallico.

Noi non condividiamo questa ipotesi, almeno per le nostre condizioni sperimentali, nelle quali si è escluso completamente il ferro e qualsiasi altro metallo libero.

Anche l'ipotesi che si formino per riduzione dell'ossido di carbonio dei gruppi metilenici ($-CH_2-$), che questi si condensino in olefine e che quest'ultime per idratazione si trasformino in alcoli, appare, come pure ritengono FISCHER e TROPSCH, pochissimo probabile. Non abbiamo infatti osservato nei prodotti della reazione che quantità trascurabili di idro-

(13) K. FROLICH e W. K. LEWS, *Industr. Eng. Chem.*, 20, 3544 (1928); G. PATART, Brev. Il. 247.220, 29-3-1926; E.P. 250.563, 9-4-1925 (29-8-1927).

(14) F. FISCHER e H. TROPSCH, *Brennst. Chem.*, 4, 276 (1923).

carburi la cui formazione potrebbe piuttosto essere dovuta ad una disidratazione degli alcoli più elevati.

Catalizzatori contenenti sali alcalini di acidi grassi.

Nelle prove da noi eseguite con catalizzatori contenenti sali organici di metalli alcalini si è osservato che l'attività catalitica risulta superiore di quella dei catalizzatori contenenti un eguale numero di molecole di idrato potassico, e d'altro lato non ha luogo un aumento di volume del catalizzatore, durante la sintesi, tale da ostruire i pori. Usando acetato o propionato potassico si raggiunge dopo un certo tempo un equilibrio tra il sale di acido grasso che si forma e quello che si decompone senza che il peso del catalizzatore risulti sensibilmente variato. La fig. 3 rappresenta la variazione della attività catalitica di un catalizza-

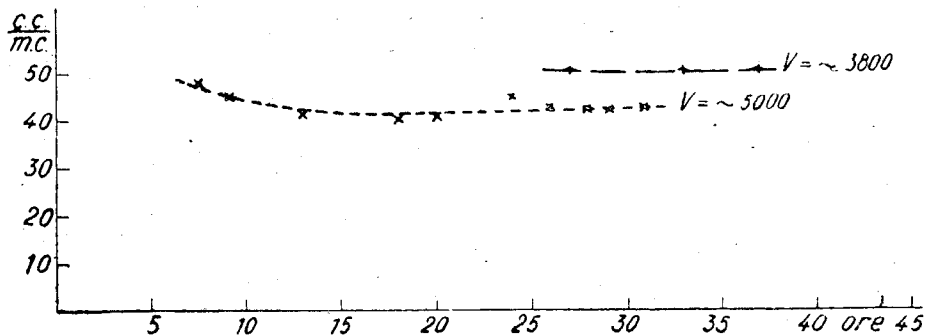


Fig. 3

tore contenente il 21 % di formiato potassico. A differenza dei catalizzatori contenenti idrato o carbonato, la produzione si è mantenuta praticamente costante durante tutta la durata del funzionamento. I punti del diagramma si riferiscono a periodi in cui la composizione del gas, le pressioni e le temperature erano praticamente eguali.

Riteniamo perciò che i catalizzatori costituiti con sali potassici degli acidi grassi siano particolarmente vantaggiosi per questo tipo di sintesi.

Inoltre i catalizzatori costituiti da sali di acidi organici di metalli alcalini presentano anche il vantaggio di non possedere proprietà disidratanti così spiccate, come quelle possedute inizialmente dai cataliz-

zatori contenenti idrato o carbonato potassico, ed a differenza di questi ultimi non favoriscono quelle reazioni di disidratazione che portano alla decomposizione degli alcoli con formazione di idrocarburi, di composti non saturi.

Durante la reazione si ha per le equazioni 2) e una notevole formazione di acqua, che reagisce in parte con l'ossido di carbonio per formare anidride carbonica ed idrogeno. Si osserva infatti che il rapporto $CO:H_2$ diminuisce durante il processo di sintesi e contemporaneamente cresce il tenore di CO_2 .

Applicando qualche dispositivo per la eliminazione dell'anidride carbonica che si forma durante il processo, cosa che può essere facilmente ottenuta per assorbimento con acqua sotto pressione, si può ridurre notevolmente la perdita di idrogeno per formazione di acqua e si può utilizzare integralmente per la sintesi un gas d'acqua che presenti un rapporto tra idrogeno ed ossido di carbonio di poco superiore all'unità, mentre è noto che per la sintesi dell'alcool metilico si può impiegare integralmente soltanto un gas che presenti un rapporto $H_2:CO = 2$, che si differenzia quindi maggiormente da quello dell'ordinario gas d'acqua.

E' però conveniente anche in questo caso mantenere la composizione del gas di sintesi in modo che la miscela non risulti troppo ricca in ossido di carbonio. Altrimenti i rendimenti si abbassano e sono maggiori le quantità di composti organici non alcolici e di composti non saturi. Siccome però durante la sintesi la miscela si arricchisce in idrogeno, si può man mano reintegrarla correggendola con aggiunta di gas più ricco in CO .

I dati numerici e le tabelle relative alle numerose prove sinora eseguite ed una descrizione più dettagliata del processo verranno prossimamente pubblicati in altra sede.

Riassunto.

In presenza di catalizzatori costituiti da ossido di zinco (ottenuto sotto una forma particolarmente attiva, quale ad esempio risulta per calcinazione a bassa temperatura di certe smithsoniti minerali) e di certi composti di metalli alcalini (potassio, rubidio, cesio) è

possibile trasformare, ad elevate pressioni ed a temperatura di circa 400° , delle miscele di ossido di carbonio ed idrogeno integralmente in miscele di composti organici ossigenati liquidi prevalentemente costituiti da alcoli saturi della serie grassa.

Viene dimostrato che per la formazione di alcoli superiori al metilico non è necessaria, come hanno detto precedenti sperimentatori, la presenza di metalli liberi e di ossidi di metalli del 4°, 5°, 6°, 7°, 8° gruppo del sistema periodico, anzi è utile la loro completa assenza per evitare la formazione di metano ed altre reazioni secondarie nocive.

La formazione degli alcoli superiori al metilico avviene attraverso la successiva formazione di alcool metilico, di metilato alcalino, addizione di ossido di carbonio con formazione di sali alcalini di acidi grassi e successive reazioni di decomposizione di questi e di idrogenazione. Sono stati identificati sul catalizzatore i prodotti intermedi delle reazioni, costituiti da sali alcalini di acidi grassi.

Si sono usati con notevole vantaggio catalizzatori, contenenti tali prodotti intermedi, che presentano la proprietà di possedere una attività catalitica elevata che si mantiene costante per lungo tempo.

Istituto di Chimica Generale della R. Scuola d'Ingegneria di Milano.

G. NATTA e M. STRADA

