

64

64574

G. NATTA e M. STRADA

La sintesi degli alcoli alifatici da miscele di ossido di carbonio ed idrogeno

.....

Estratto dal "Giornale di Chimica Industriale ed Applicata,"

Anno XIII - LUGLIO 1931-IX

MILANO
VIA S. PAOLO, 10

La sintesi degli alcoli alifatici da miscele di ossido di carbonio ed idrogeno

L'importanza, anche da un punto di vista industriale, che hanno raggiunto negli ultimi anni le sintesi sotto pressione di prodotti organici liquidi dal gas d'acqua, ci ha indotto a continuare le esperienze, già da tempo da noi iniziate, sulla sintesi degli alcoli saturi della serie alifatica.

Ci limitiamo in questa nota a riferire sulle nostre ricerche nel campo della produzione di alcoli superiori al metilico. Tale sintesi aveva sinora trovato, a differenza della fabbricazione dell'alcool metilico, grandi difficoltà per la sua attuazione industriale, per la complessità delle miscele dei prodotti ottenibili e per la formazione, prima ritenuta inevitabile, di notevoli quantità di composti organici a funzione diversa dall'alcoolica e particolarmente di idrocarburi, aldeidi, chetoni, acidi ed eteri (1).

In un primo brevetto di uno di noi (2) ed in una successiva comunicazione preliminare fatta a Milano alla Sezione Lombarda dell'Associazione Italiana di Chimica (3) avevamo già comunicato alcuni nostri risultati ottenuti in esperienze di laboratorio ed alcu-

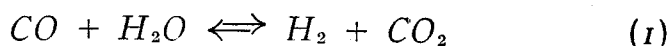
(1) F. FISCHER, «Conversion of Coal into oil», Londra, 1925; F. FISCHER e H. TROPSCH, *D.R.P.* 411.216, 3-11-1922, 26-3-1925 *Brennst. Chem.* 4 276 (1923); 5, 201-217 (1924); 7, 97, 299 (1926); 8, 65 (1927); *Ber.* 59, 830 (1926).

(2) G. NATTA, *Brev. Ital.* n. 267698 (13-3-1928), (16-9-1929); *E.P.* 345656, 16-10-1929 (8-1-31).

(3) G. NATTA e M. STRADA, *Questo Giornale Chim. Ind. Appl.*, 12, 169 (1930).

ne nostre interpretazioni sulle reazioni che avvengono durante il processo di sintesi.

Da tali nostri lavori è risultata la possibilità in determinate condizioni sperimentali e con speciali catalizzatori di ridurre notevolmente la formazione di composti a funzione diversa dall'alcoolica e soprattutto di eliminare quasi integralmente la perdita, ai fini della sintesi di alcoli, di parte del gas reagente, sotto forma di metano e di altri idrocarburi gassosi, che era stata riscontrata in grado notevole anche da precedenti sperimentatori, che usavano catalizzatori contenenti, come promotori, elementi del 6°, 7° e 8° gruppo del sistema periodico (4). Si è così potuto descrivere un processo che permette da miscele gassose, corrispondenti a rapporti tra idrogeno ed ossido di carbonio varianti entro larghi limiti, di ottenere una trasformazione quasi integrale del gas in alcoli, a parte la formazione, legata alla sintesi degli alcoli stessi, di acqua ed anidride carbonica. La perdita di idrogeno per formazione di acqua, dovuta alla riduzione dell'ossido di carbonio per la produzione dei gruppi metilenici degli alcoli prodotti, dipende dalla concentrazione dell'ossido di carbonio, potendosi rigenerare spontaneamente, nella stessa catalisi degli alcoli, parte dell'idrogeno secondo la nota reazione del gas d'acqua, che nelle condizioni sperimentali della sintesi degli alcoli è fortemente spostata verso destra:



In pratica però ad un notevole ricupero di idrogeno si oppone il fatto, da noi osservato, che ad una elevata concentrazione di ossido di carbonio nei gas reagenti corrisponde una maggiore formazione di aldeidi, di chetoni e di acidi e quindi un minore rendimento in alcoli, cosicchè nella produzione dal gas d'acqua di alcoli superiori al metilico non si può evitare una certa perdita di idrogeno per formazione di acqua.

Dalle prove eseguite su scala industriale di cui riferiremo in seguito si sono confermati i risultati ot-

(4) F. FISCHER, loc. cit.; G. T. MORGAN, *Proc. Roy. Soc.* 127 A, 245 (1930); K. FROLICH e W. K. LEWIS, *Journ. Soc. Chem. Ind.* 50, 104 (1931); *Ind. Eng. Chem.*, 20, 354 (1928).

tenuti in laboratorio, sia in quanto riguarda il rendimento in alcoli superiori, sia riguardo alla possibilità di eliminare quasi interamente le reazioni secondarie, che portano a formazione di metano ed altri idrocarburi gassosi.

La maggiore difficoltà dal lato pratico, non ancora sormontata in questi processi di sintesi di alcoli superiori, è data dalla scarsa possibilità di regolare le percentuali relative degli alcoli prodotti. L'unica possibilità di regolazione si basa sulla velocità di circolazione gassosa, ottenendosi elevate percentuali in alcoli a basso peso molecolare per forti velocità di gas sul catalizzatore e inversamente maggiori percentuali di alcoli a peso molecolare elevato per lente velocità dei gas. Il rapporto $CO : H_2$ ha una influenza sulle quantità relative di alcoli piuttosto limitata. Entro certi limiti una formazione di prodotti ad alto peso molecolare risulta favorita da una elevata percentuale in ossido di carbonio.

Prove di sintesi di alcoli superiori al metilico su scala semi-industriale.

Sono state effettuate alcune prove su scala semi-industriale per confermare alcuni risultati precedentemente ottenuti in laboratorio e che maggiormente interessano dal lato pratico e precisamente:

1) La possibilità di ridurre notevolmente durante la sintesi degli alcoli la formazione di composti organici a funzione diversa dalla alcoolica.

2) La possibilità di evitare o per lo meno di ridurre a quantità trascurabili la formazione di metano, operando con catalizzatori esenti da elementi appartenenti al 4°, 5°, 6°, 7°, 8° gruppo del sistema periodico.

Le prove furono eseguite usando catalizzatori già provati in laboratorio ottenuti con un metodo già descritto (5).

Si utilizzarono dei macchinari e degli apparecchi concessi dalla «Società Italiana Metanolo e Derivati» presso il suo stabilimento del Coghinas. In una prima serie di prove il volume catalitico utile risultò di 40 litri circa, in una serie successiva di 80 litri circa.

(5) G. NATTA, loc. cit.

Il catalizzatore A) conteneva il 9,3 % in peso di potassio (calcolato come ossido), quello B) il 13,7 %.

Si è potuto disporre di pressioni sino a 500 atmosfere e di velocità di circolazione dei gas compressi variabili sino ad un massimo di 1000 mc./ora (misurati alla pressione atmosferica). Sono state usate miscele di ossidi di carbonio ed idrogeno, corrispondenti a rapporti diversi tra questi due gas, preparate in speciali gasogeni ad ossigeno (6). Tali miscele gaseose avevano una percentuale iniziale di metano di circa 0,8-1,5 %, di azoto di 0,5-1 % e di CO_2 da 4 a 8 %.

Sono raccolti nella seguente tabella alcuni risultati ottenuti col catalizzatore A).

Ora	P	T	Rapporto H_2/CO	Velocità circolaz. mc./ora	Densità prodotto	% acidi			CO_2 nei gas di circ.
						liberi	combi- nati	% aldeidi e chetoni	
1 ^a -14 ^a	400	380°	3,85	500	0,905	1,08	2,01	0,76	7,1
14 ^a -27 ^a	400	390°	3,8-3,5	600	0,911	1,09	1,81	0,54	8,0
27 ^a -37 ^a	400	380°	3,1	400	0,902	1,11	0,92	0,82	6,0
37 ^a -57 ^a	400	370°	3,7	700	0,904	0,99	1,57	0,51	5,8

Comunicheremo in seguito l'analisi completa dei prodotti ottenuti, costituiti prevalentemente da miscele di alcool metilico e di alcoli superiori. Data l'elevata velocità del gas sul catalizzatore (rapporti volumetrici superiori ai 10.000) è notevole la percentuale di alcool metilico (oltre il 30 % del liquido condensato). L'elevata densità del liquido condensato è dovuta, oltre che all'acqua che si forma nelle reazioni di condensazione dell'alcool metilico in alcoli superiori ed in eteri, anche all'alto tenore in anidride carbonica del gas in ciclo, che viene consumata producendo acqua nella reazione seguente:



La percentuale di metano nel gas di circolazione ha raggiunto dopo una diecina di ore di marcia il 18,5 %, quello dell'azoto l'11 %. Tali quantità derivano dalle piccole percentuali (0,8-1,5 % di CH_4 , 0,5-1 % di N_2), contenute nel gas di aspirazione, che si concentrano nel ciclo chiuso ad alta pressione e che non ven-

(6) G. NATTA, *Brev. Ital.* 266875, 11-2-1928, (16-8-1929), *E.P.* 330918, 11-3-1929 (11-6-1930).

gono consumate, non partecipando a nessuna delle reazioni di sintesi.

Nelle prove dalla 15^a alla 57^a ora si è mantenuta praticamente costante la quantità di metano e di azoto ($CH_4 = 18-15\%$, $N_2 = 9-4\%$ dalla ora 14^a alla 27^a; $CH_4 = 15,5$, $N_2 = 4$ dalla 27^a alla 37^a; $CH_4 = 15,9$, $N_2 = 5,5$ dalla 37^a alla 57^a ora) scaricando una piccolissima parte del gas di circolazione.

La percentuale di aldeidi, chetoni e acidi si è mantenuta piccola in tutte le prove per l'elevata concentrazione in idrogeno dei gas circolanti ed è risultata tanto maggiore, quanto minore era la velocità dei gas di circolazione.

In successive prove eseguite col catalizzatore B) e con 80 litri di volume catalitico si sono confermati i risultati precedenti colla differenza che è aumentata fortemente la percentuale degli alcoli superiori al metilico e corrispondentemente la densità del prodotto greggio per la maggiore formazione di acqua e maggiore concentrazione del CO_2 nei gas di circolazione. Per il maggior rapporto $CO:H_2$ si è avuta una maggiore percentuale di acidi sia liberi che combinati, mentre la percentuale delle aldeidi e dei chetoni è poco variata.

Diamo ad esempio alcuni dati di sintesi ottenuti col catalizzatore B): si sono ottenute produzioni per mc. di gas, per ogni passaggio sul catalizzatore, di 45,2-51,3 cc. di liquido di densità 0,910-0,920 circa, con velocità di circolazione 5600-8000 litri per litro di catalizzatore, con una pressione di 350 atm. e con una composizione dei gas circolanti corrispondente al 10-11 % di CO_2 , 24-25 % CO , 11-12 % CH_4 , 14 % N_2 , 39-41 % H_2 . Per ogni metro cubo di gas di aspirazione consumato si sono avute produzioni variabili tra 370 e 410 cc. di prodotti liquidi.

Nei gas residui di circolazione (corrispondenti ad 1/6 del gas aspirato) si è osservata una percentuale di CH_4 dell'11,5 % e di azoto del 14,4 %, dopo 5 ore di marcia in ciclo chiuso.

Riuniamo nella seguente tabella alcuni dati corrispondenti a prove eseguite col catalizzatore B). Gli acidi determinati per titolazione sono espressi come acido propionico, le aldeidi e chetoni (titolabili con

bisolfito) come acetone. In realtà prevalgono, per i composti a tali funzioni, quelli a maggior numero di atomi di carbonio, quindi le quantità reali di acidi, aldeidi e chetoni si devono ritenere un poco superiori a quelle indicate. Si nota che ad una maggiore velocità del gas di circolazione sul catalizzatore corrisponde una maggior produzione relativa di alcool metilico ed una minore produzione di alcoli superiori e di acqua. Si deve a ciò se il liquido prodotto nella prova III, corrispondente ad un rapporto volumetrico tra gas e catalizzatore di circa 10.000/ora, non si è separato in due strati, a differenza dei prodotti delle altre prove riportate, corrispondenti a minori velocità di circolazione.

GAS DI CIRCOLAZIONE

Campione	Ora	Pressione	Pressione	Rapporto	CO_2 %	Velocità nei circolaz. mc/h
		totale	parz. H_2+CO	H_2/CO	nei gas circol.	
I	5 ^a	350-400	220-250	1,6	10	640
II	8 ^a	400	250	1,6	11	540
III	11 ^a	400	315	2,1	6,2	800
IV	25 ^a	400	300	1,0	8,4	650

LIQUIDO PRODOTTO

Campione	% volume strato superiore	Strato Superiore				Strato Inferiore			
		Densità 24°	Acidi liberi %	Acidi fissi %	Aldeide %	Densità 24°	Acidi liberi %	Acidi fissi %	Aldeide %
I	15,7	0,863	3,95	4,56	0,66	0,930	2,37	1,11	1,79
II	15,4	0,871	5,00	3,98	0,48	0,925	1,55	1,61	0,34
III	0,1	—	—	—	—	0,910	1,71	1,79	1,26
IV	21,0	0,857	4,36	3,46	1,33	0,943	1,32	1,44	0,56

Anche da queste prove è risultato che non si ha formazione che di quantità insignificanti di metano durante la sintesi.

Ci limitiamo per ora ad accennare che nelle diverse prove si sono ottenuti col catalizzatore B), a seconda della velocità di circolazione e della composizione dei gas, dei prodotti liquidi contenenti percentuali comprese tra il 25 ed il 40 % di alcool metilico, e tra il 22 ed il 32 % di alcoli superiori al metilico ed altri prodotti organici ossigenati.

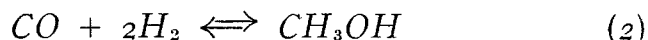
Tra gli alcoli superiori relativamente piccola risulta la percentuale di alcool etilico, maggiori quelle di

propilici. Tra i butilici e gli amilici, presenti in quantità relativamente notevoli, prevale l'alcool isobutilico.

Riferiremo prossimamente sulla composizione dei prodotti ottenuti per sintesi, che abbiamo sottoposto ad una accurata rettificazione ed analisi.

Interpretazione delle reazioni che avvengono durante la catalisi.

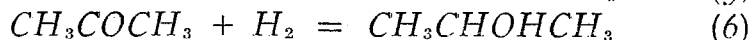
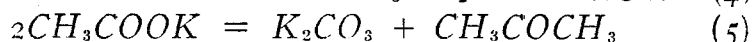
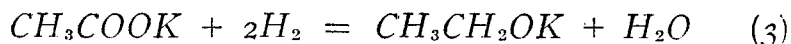
Nella nostra nota preliminare pubblicata su questo giornale (7) si era data una interpretazione della sintesi degli alcoli superiori, basata sulla preliminare formazione di alcool metilico secondo la nota reazione:



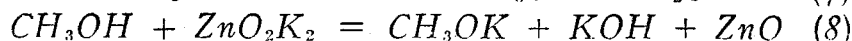
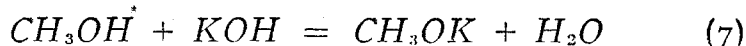
e successiva reazione tra questo ed ossido di carbonio ed idrogeno.

La nostra interpretazione differisce da quella data da FISCHER (8) in quanto ammette la partecipazione diretta del catalizzatore nella formazione di prodotti intermedi instabili costituiti prevalentemente da sali di acidi grassi.

Questi si decomporrebbero secondo i seguenti due schemi:



L'idrato alcalino, o lo zincato alcalino (che può formarsi per reazione dell'ossido di zinco coll'idrato e forse anche col carbonato alcalino: $2ZnO + K_2CO_3 = ZnCO_3 + K_2ZnO_2$) può reagire con l'alcool formando l'alcoolato, che fissa ossido di carbonio per rigenerare il sale alcalino dell'acido grasso, avente un numero di atomi di carbonio maggiore di una unità rispetto all'alcool primitivo:



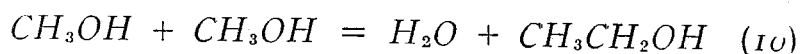
(7) G. NATTA e M. STRADA, loc. cit.

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

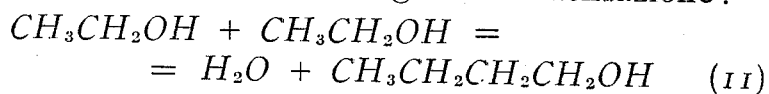
Tali sali alcalini di acidi grassi possono per reazioni analoghe alle (3), (4), (5), (6) generare gli alcoli.

Nella nostra nota preliminare, già citata, avevamo discusso questa interpretazione e quelle di altri precedenti autori che apparivano meno attendibili.

Recentemente però FROLICH e CRYDER (9), senza citare il nostro lavoro, danno una diversa interpretazione alla formazione di alcoli superiori al metilico, che attribuiscono prevalentemente ad una diretta condensazione di due molecole di alcoli, aventi rispettivamente n ed m atomi di carbonio. Il punto di partenza sarebbe l'alcool metilico, che genererebbe alcool etilico secondo la reazione:



Quest'ultimo a sua volta darebbe il butilico normale, secondo una reazione analoga di condensazione:



FROLICH e CRYDER basano le loro asserzioni sui seguenti fatti:

1) E' possibile ottenere riscaldando alcool etilico sotto pressione alcool butilico sino ad un rendimento del 12 % secondo i brevetti ZEISBERG (10).

2) Facendo reagire sotto pressione in bomba alcool metilico ed idrogeno, alcool etilico ed idrogeno, alcool metilico con etilico ed idrogeno, si ottengono notevoli quantità di alcoli superiori, tra i quali si riscontrano rispettivamente sensibili percentuali di alcool etilico, butilico e propilico.

FROLICH e CRYDER interpretano tali formazioni di alcoli superiori secondo le reazioni (I0) e (II) di condensazione. A tali argomenti si possono opporre le seguenti obiezioni:

1) La condensazione di due molecole di alcool a n atomi di carbonio in un altro a $2n$ atomi di carbonio secondo le reazioni (I0) e (II) non avviene con rendimenti discreti che per l'alcool etilico. Non è dimostrato che si avveri praticamente con altri alcoli.

(9) K. FROLICH e D. S. CRYDER, *Ind. Eng. Chem.*, 22, 1051 (1930).

(10) F. C. ZEISBERG (E. I. du Pont de Nemours) *Brevet Fr.* 652845 13-3-1927 (17-3-1928); *Brev. Amer.* 1.708.460, 26-3-1927, (9-4-1929). E.P. 287846. 12-3-1928.

2) Non è noto che l'alcool metilico dia per diretta condensazione alcool etilico secondo la reazione (10). Le piccole percentuali di alcool etilico, ottenute da FROLICH e CRYDER, si possono attribuire alla reazione (7), (8), (9) tra alcool metilico ed ossido di carbonio (formatosi nella decomposizione fortissima che subisce l'alcool metilico in ossido di carbonio ed idrogeno a 400°, in presenza dei catalizzatori usati) ed a successiva idrogenazione.

3) Le reazioni (10) e (11) tra vapori, non essendo accompagnate da variazioni di volume, non possono essere favorite in grado notevole dalla pressione. Non è noto che esse si avverino alla pressione ordinaria, neanche in grado minimo, eccettuato che per l'alcool etilico.

4) Le reazioni esposte da FROLICH e CRYDER non giustificano la necessità della presenza di basi forti nella sintesi degli alcoli. La reazione (11) di condensazione avviene per l'alcool etilico anche in assenza di catalizzatori alcalinizzati. Se essa prevalesse nella sintesi degli alcoli non dovrebbe essere necessaria la presenza di forti quantità di alcali nella sintesi stessa, mentre è noto che in assenza di basi forti non si ottengono da ossido di carbonio e idrogeno alcoli superiori al metilico, anche usando catalizzatori a note proprietà disidratanti (quali ThO_2 , Al_2O_3 , ecc.).

5) L'ossido di carbonio, formantesi in notevole copia nella decomposizione dell'alcool metilico nelle esperienze di FROLICH e CRYDER, può spiegare che si ottenga, operando in atmosfera di idrogeno, alcool propilico dall'etilico, alcool butilico dal propilico e così via, senza dover ricorrere alle reazioni (10) e (11), di condensazione.

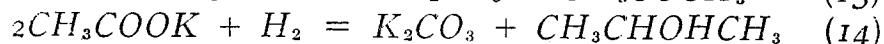
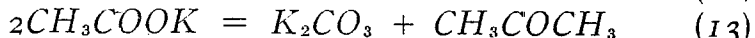
6) La osservazione che si forma dell'acqua nelle reazioni di condensazione, o dell'anidride carbonica per reazione di quella sul CO, non avvalora la ipotesi di FROLICH e CRYDER, perchè anche le reazioni di FISCHER, come le nostre, portano pure a formazione di acqua.

7) La reazione (11) porta a formazione di alcoli normali, mentre nella sintesi prevalgono gli alcool secondari.

A conferma delle nostre ipotesi portiamo i seguenti dati di fatto da noi osservati:

1) A temperatura inferiore a 400° i catalizzatori contenenti alcali fissano sotto pressione ossido di carbonio ed idrogeno per dare sali alcalini di acidi grassi.

2) A temperature superiori a 400° i sali alcalini di acidi grassi si decompongono rapidamente in presenza di idrogeno secondo le seguenti reazioni:

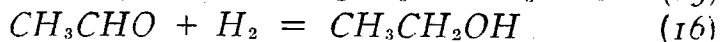
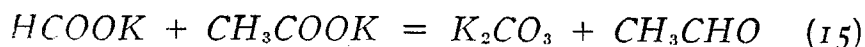


3) I catalizzatori per alcoli superiori presentano un optimum a temperatura di circa 400°, notevolmente superiore a quella di optimum per la sintesi dell'alcool metilico. Tale temperatura è quella di transizione tra la formazione e la decomposizione dei sali di acidi grassi sul catalizzatore.

4) I carbonati alcalini in presenza di idrogeno sotto pressione e di ossido o carbonato di zinco vengono parzialmente ridotti a formiati alcalini.

5) Gli idrati alcalini fissano, come è noto, ossido di carbonio per dare formiati. I formiati alcalini vengono ridotti dall'idrogeno a metilati e ad alcool metilico. Gli alcoolati fissano ossido di carbonio per dare i sali dell'acido grasso ad un numero maggiore di atomi di carbonio (11). Inoltre alcool metilico ed ossido di carbonio si combinano per formare acido acetico in presenza di certi ossidi metallici (12) o dei carbonati di bario e di potassio (13).

6) La decomposizione dei sali alcalini degli acidi grassi secondo la (13) e (14) spiega la formazione dei chetoni e, per riduzione di questi, degli alcoli isopropilico (da acetato) e butilico secondario (da acetato e propionato) presenti sempre in quantità notevoli nei prodotti della sintesi. Le seguenti reazioni in cui partecipa il formiato spiegano la formazione di aldeidi e di alcoli primari:



(11) A. GEUTER e O. FRÖHLICH, *Liebigs Ann.*, 202, 288 (1880); J. U. NEF, *Liebigs Ann.*, 318, 137, (1901); W. A. BEATTY, *Am. Chem. J.* 30, 224 (1903).

(12) H. DREYFUS, *E. P.* 262832, 13-6-1925 (6-1-1927); *E. P.* 264558, 13-6-1925 (24-2-1927)

(13) G. WIETZEL e R. WIETZEL, (I.G. FARBENIND. A.G.), *D.R.P.* 442125, 10-6-1923 (24-3-1927).

Si hanno infatti notevoli formazioni di aldeidi e chetoni con gas ricchi in CO , quasi completa assenza degli stessi con gas molto ricchi in H_2 .

7) Non si possono ottenere praticamente per sintesi alcoli superiori al metilico con catalizzatori esenti di basi forti. Le piccole quantità di alcoli superiori, ottenute nella sintesi dell'alcool metilico con catalizzatori a base di ossidi di zinco e cromo, si debbono attribuire alla piccola quantità di alcali trattenuta dal catalizzatore nella sua preparazione.

Infatti con catalizzatori completamente esenti da metalli alcalini (quali ad esempio i catalizzatori preparati per calcinazione di certe smithsoniti) si ottiene alcool metilico assolutamente esente di alcoli superiori al metilico.

A conferma delle nostre asserzioni diamo le dimostrazioni seguenti:

I - Formazione di sali alcalini di acidi grassi sul catalizzatore operante.

Tale formazione di sali di acidi grassi si può riconoscere esaminando dei catalizzatori, a base di ossido di zinco e di idrato o carbonato alcalino, che abbiano operato per un certo tempo con gas contenenti ossido di carbonio ed idrogeno a pressioni elevate ed a temperature non superiori ai 400° - 420° .

Diamo qui, come esempio, l'esame di due catalizzatori a base di smithsonite calcinata, impregnata di un caso con il 17,5 % in peso di idrato potassico, nell'altro con il 28,5 % di carbonato potassico. Entrambi hanno agito da catalizzatori con gas contenenti circa 6-8 % di CO_2 , 20-30 % di CO , 60-70 % di H_2 a temperature di circa 400° , per alcune decine di ore.

La soluzione dei sali alcalini, ottenuta lisciviando i catalizzatori con acqua calda, è stata concentrata a bagno maria e in seguito trattata con acido solforico diluito. Gli acidi organici volatili sono stati distillati in corrente di vapore e titolati. L'acido formico è stato determinato per ossidazione. Nella seguente tabella sono indicate le percentuali di acidi trovate nei due catalizzatori esaminati. Le percentuali di acido carbonico sono espresse come CO_2 .

«Krupp V₂A»). Questo è scaldato dall'esterno mediante resistenza elettrica. L'idrogeno, preriscaldantesi in parte per il contatto con la parete riscaldata ed in parte a spese del calore del gas uscente, viene a contatto col sale alcalino ad una temperatura misurata con un pirometro che penetra nella massa del sale.

La temperatura viene regolata con un dispositivo automatico che chiude ed apre il circuito elettrico di riscaldamento. Si riesce così a mantenere la temperatura entro un intervallo di 10°-15° per tutta la durata dell'esperienza.

Il dispositivo sperimentale è rappresentato in figura. L'idrogeno, aspirato da un gasometro graduato, compresso a 250 atmosfere, raffreddato, separato dall'acqua di condensazione e dall'olio, giunge preriscaldato a contatto del sale alcalino. I gas e vapori della reazione, raffreddati in serpentino di rame, vengono separati dai liquidi condensati ed inviati attraverso un contatore in un gasometro di misura. L'idrogeno raccolto in questo può venir rimesso in ciclo.

Esponiamo i risultati delle singole prove:

1° - RIDUZIONE DEL FORMIATO POTASSICO SOLO.

La decomposizione pirogenica dei formiati era già stata studiata precedentemente da diversi autori (14). FISCHER e TROPSCH ottengono, per decomposizione del formiato di calcio, 20 % del carbonio presente nel formiato come alcool metilico ed il 13 % come olio. In presenza di idrogeno la percentuale di carbonio trasformata in alcool metilico è del 26 %.

Nella prova da noi effettuata sono stati introdotti nell'apparecchio di reazione gr. 365 di granuli di pomice, impregnati con egual peso di formiato potassico. Tutta l'esperienza è stata effettuata con idrogeno compresso a 240-250 atm. circolante in ciclo chiuso ad una velocità di 1,62 mc./ora. Durata dell'esperienza ore 7. Dall'apparecchio di condensazione sono stati raccolti cc. 126 di liquido di densità 0,935.

In seguito a distillazione frazionata con colonna di

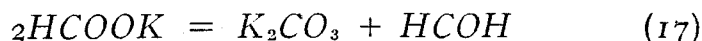
(14) F. FISCHER, H. TROPSCH e A. SCHELLENBERG, *Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle*, 6, 330 (1921); 6, 355 (1921). O. SCHMIDT e H. UFER, *BADISCHE AN U. SODA F.*, D.R.P. 362536 (18-6-1920) (2-11-1922).

rettificazione e ad analisi delle singole frazioni (15) si è trovato:

Alcool metilico	37,5 %
Formaldeide	4,2 »
Acetone	1,35 »
Idrocarburi liquidi	1,21 »
Alcool etilico	0,91 »
Alcool isopropilico	1,11 »
Alcooli superiori	2,17 »
Acidi organici (calcolati come formico)	1,75 »

Il resto è costituito prevalentemente da acqua, in parte anche dovuta ad umidità dell'idrogeno e della pomice. La percentuale indicata di acidi organici comprende tanto quelli liberi, quanto quelli presenti come eteri.

La formazione di formaldeide può attribuirsi alla reazione:



e quella dell'alcool metilico alla reazione:

(15) I principali metodi di identificazione e di analisi usati nell'esame dei prodotti contenuti nel liquido condensato sono i seguenti: Sono state usate le reazioni qualitative indicate nel «Method for the identification of pure organic compounds» di S. PARSON MULLIKEN, (New York, 1922):

Eteri dell'acido 3-5 dinitro benzoico per gli alcooli;

Reazioni colorimetriche con resorcina per la formaldeide; questa reazione è stata utilizzata anche per alcuni alcooli, esaminando i prodotti di ossidazione con ossido di rame.

Reazione colorimetrica con ac. solforico per l'alcool isoamilico
Prodotti di condensazione con benzaldeide per l'isopropilico e con β -naftolo per il propilico, dopo ossidazione con miscela cromica;
Reazioni colorimetriche con nitroprussiato di sodio per i chetoni (acetone).

Per gli alcooli butilico, isobutilico ed isoamilico sono state anche usate le reazioni colorimetriche col tiocianato di cobalto-ammonio secondo H. WEBER, *Chem. Ztg.* 54, 61 (1930).

Ci si è basati poi sui punti di ebollizione e sulle densità delle diverse frazioni. Come idrocarburi leggeri si è considerata la parte insolubile dopo diluizione con molta acqua delle frazioni bollenti sotto i 70°.

La formaldeide concentrata per rettificazione nelle frazioni acquose è stata titolata con iodio in soluzione alcalina a freddo.

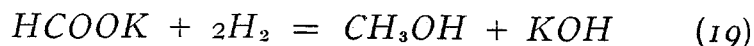
Per i chetoni è stata utilizzata la formazione dei composti bisolfitici, titolando il bisolfito inalterato.

Per l'alcool isopropilico è stata usata la reazione dell'iodoformio, a freddo, impiegando un eccesso di iodio titolando l'inalterato e detraendo la quantità di iodio corrispondente all'acetone eventualmente presente. La stessa reazione effettuata a caldo (55-60°) è servita per l'alcool etilico e l'isobutilico.



mentre la percentuale di CO nel gas residuo (6 %) può attribuirsi alla dissociazione dell'alcool e della formaldeide stessa. A differenza di FISCHER e TROPSCH si è ottenuta una ben maggiore trasformazione in alcool metilico.

E' interessante osservare che la quantità di alcool metilico ottenuta (44,5 gr.) sommata a quella dell'alcool dissociato in $\text{CO} + \text{H}_2$, data la percentuale di CO nel gas, è superiore a quella che può provenire dalla reazione (17) e quindi si deve ammettere la possibilità della reazione di idrogenazione diretta del formiato ad alcool metilico:



Infatti dall'analisi del sale potassico dopo idrogenazione si sono trovati gr. 115 di formiato inalterato (ossia il 31,5 % di quello impiegato) e notevoli quantità di silicati, decomponibili dagli acidi diluiti, provenienti dalla reazione dell'idrato potassico con la pomice.

2° - RIDUZIONE DEL FORMIATO POTASSICO IN PRESENZA DI OSSIDO DI ZINCO.

Grammi 1200 di ossido di zinco, ottenuto calcinando della smithsonite compatta, sono stati impregnati con 365 gr. di formiato potassico. Si è usato l'idrogeno residuo della prova precedente e si è trovato dopo la riduzione una percentuale di ossido di carbonio del 7 %.

Durata dell'esperienza a 400°: ore 3. Velocità di circolazione dell'idrogeno: 1,36 mc./ora. Pressione 190-200 atmosfere. Liquido condensato cc. 132. Densità 0,922.

Sottoposto il condensato a distillazione frazionata, dall'analisi delle singole frazioni risultarono le seguenti percentuali in peso:

Aldeide formica	4,09 %
Alcool metilico	41,0 »
Acetone	0,95 »
Alcool etilico	1,08 »
Alcool isopropilico	1,01 »
Alcooli superiori	1,98 »
Idrocarburi	1,07 »
Acidi organici totali	1,91 »

I risultati ottenuti sono praticamente eguali a quelli avuti in assenza di ossido di zinco, soltanto la riduzione si è effettuata in un tempo molto più breve, portando ad una maggiore decomposizione del formiato. Infatti si sono ritrovati dopo la riduzione soltanto gr. 46 di formiato inalterato, pari al 12,6 % di quello impiegato.

3° - RIDUZIONE DELL'ACETATO POTASSICO SOLO.

Sono stati impregnati 330 gr. di pomice in granuli con 330 gr. di acetato potassico.

Durata dell'esperienza a 400° e 200-220 atm.: ore 4. Idrogeno circolante 2,65 mc./ora. Liquido condensato cc. 76. Densità 0,950.

Per distillazione ed analisi delle singole frazioni si è trovato:

Acetone	3,26 %
Alcool metilico	2,22 »
Alcool etilico	8,16 »
Alcool isopropilico	5,22 »
Alcooli superiori	7,00 »
Idrocarburi	1,41 »
Acidi (calcolati come CH_3COOH)	1,38 »

Nel gas circolante si è trovata una percentuale del 5 % di CO e 0,2 % di CO_2 . Dopo riduzione si sono ritrovati gr. 61 di acetato di potassio inalterato, corrispondenti al 18,5 % di quello impiegato.

Si nota una notevole formazione di alcool etilico, che non può provenire che da idrogenazione diretta dell'acetato.

La presenza di acetone e di alcool isopropilico si deve invece attribuire alle reazioni (13) e (14).

La scarsa percentuale di prodotti liquidi e l'elevato tenore di ossido di carbonio del gas si devono attribuire alla notevole decomposizione dell'alcool etilico ed isopropilico, dovuta anche alla notevole velocità dell'idrogeno circolante.

Non abbiamo osservato formazione di alcool butilico normale. Si sono ritrovati, dopo riduzione, gr. 61 di acetato inalterato, ossia 18,5 % di quello di partenza.

4° - RIDUZIONE DELL'ACETATO POTASSICO IN PRESENZA
DI OSSIDO DI ZINCO.

Grammi 1290 di smithsonite calcinata sono stati impregnati con 380 gr. di acetato potassico e sottoposti a 400° e 250 atm. alla riduzione con idrogeno circolante con una velocità di 2,35 mc./ora, per una durata di 4 ore. Si è usato l'idrogeno proveniente dalle prove precedenti.

Liquido condensato cc. 294. Densità 0,907.

In seguito a distillazione ed analisi delle singole frazioni si è trovato:

Acetone	1,57 %
Alcool metilico	11,05 »
Alcool etilico	14,15 »
Alcool isopropilico	9,85 »
Alcooli superiori	10,35 »
Idrocarburi liquidi	1,51 »
Acidi (calcolati come CH_3COOH)	1,98 »

L'idrogeno analizzato dopo l'uso conteneva 0,4 % CO_2 e 4,2 % CO .

La maggiore percentuale di alcool metilico e di alcoli superiori rispetto alla prova precedente si deve attribuire alla minor dissociazione dei prodotti primari di idrogenazione, dovuta alla presenza di piccole percentuali di CO nell'idrogeno di partenza, che era quello residuo della prova precedente, nella quale invece si era usato idrogeno quasi puro. Si sono ritrovati gr. 63 di acetato inalterato, ossia il 16,6 % di quello impiegato.

L'alcool metilico formatosi proviene in gran parte dall'anidride carbonica trattenuta dalla smithsonite calcinata, che non aveva perduto, per cottura a 400°, la totalità della sua anidride carbonica.

I rapporti tra alcool etilico ed alcool isopropilico ed acetone in entrambe le prove effettuate con acetato indicano che la quantità di acetato decomposto secondo la reazione (5) prevale solo leggermente su quella (3) quando si operi in presenza di alte concentrazioni di idrogeno. Infatti il 26,2 % dell'acetato decomposto è servito a produrre alcool etilico ed il 31,8 % alcool isopropilico ed acetone.

Anche in questa prova non abbiamo riscontrato

formazione di alcool butilico normale, il che indica che in miscele gassose contenenti idrogeno nelle quali la concentrazione dell'alcool etilico sia piccola (come d'altronde risulta sempre nelle condizioni della sintesi degli alcoli superiori) non si ha condensazione di alcool etilico in alcool butilico normale, secondo la reazione (11), come vorrebbero le ipotesi di FROLICH e CRYDER.

5° - RIDUZIONE DEL PROPIONATO POTASSICO.

Analogamente alle prove col formiato e con l'acetato si è studiata la riduzione del propionato potassico, sia da solo, sia in presenza di smithsonite calcinata.

Nel primo caso si sono impregnati 350 gr. di pomiche con egual peso di propionato potassico. Si è operato per 4 ore, con un passaggio di 1,05 mc. di idrogeno all'ora a 245-250 atmosfere ed a 395°-400°.

Si sono prodotti 121 cc. di liquido (densità media 0,890) in due strati di cui il superiore era di 38 cc. (32 %).

Nel secondo caso si sono impregnati 1040 gr. di smithsonite calcinata con 310 gr. di propionato potassico. Durata dell'esperienza ore 2,5. Velocità di circolazione dell'idrogeno 1,36 mc./ora. Pressione: 180-190 atm. Temp.: 380°-390°. Si sono prodotti 150 cc. di liquido di densità media 0,865, diviso in due strati di cui il superiore di 100 cc.

L'idrogeno impiegato conteneva il 6 % di ossido di carbonio, percentuale che si è mantenuta praticamente inalterata nelle due prove. Dalla rettificazione dei liquidi condensati ed analisi delle singole frazioni si sono dedotte le seguenti percentuali approssimate:

	I Riduzione del propionato solo	II Riduzione del pro- pionato con ZnO
Formaldeide ed acetone	tracce	tracce
Alcool metilico ed etilico	tracce	tracce
Alcool isopropilico	6,2	10,8
Alcool propilico	20,3	30,5
Alcoli superiori ai prop. dist. sino a 140° (I) e 150° (II)	8,0	15,3
Acidi	2,05	1,96
Residuo della distillazione	4,0	4,0

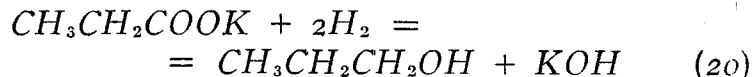
Nel primo caso si sono ritrovati gr. 51 di propionato potassico inalterato (14,6 % di quello impiega-

to), determinato sciogliendo in acidi minerali i sali potassici residui dell'idrogenazione, estraendo con etere, titolando l'acido estratto.

Nel secondo caso in presenza di ZnO si è trovato 88 gr. di propionato inalterato (pari al 28,4 %). Bisogna però tener conto della minore durata delle prove (2,5 ore invece di 4) e della minor temperatura (380° - 390° invece di 395° - 400°).

Si osserva una preponderante formazione di alcoli propilici corrispondenti nel primo caso al 18,8 % del propionato decomposto, nel secondo caso al 45 %. Nel primo caso, data la maggiore temperatura, la durata dell'esperienza, l'assenza di ossido di zinco, e la bassa velocità di circolazione, si è avuta una fortissima decomposizione in prodotti gassosi e anche un deposito di piccole quantità di carbonio elementare.

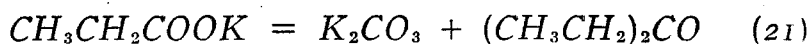
E' interessante notare che si forma anche dell'alcool isopropilico, mentre per riduzione del propionato, secondo la reazione:



si dovrebbe formare l'alcool propilico normale.

Facciamo notare che il rapporto tra alcool propilico normale e secondario è risultato quasi lo stesso nei due casi e circa eguale a 3. Si dovrebbe dedurre che può aver luogo una reazione di trasposizione dell'ossidril e derivarne un equilibrio tra le concentrazioni dei due alcoli.

Non abbiamo riscontrato, tra gli alcoli superiori prodotti, l'alcool dietilcarbinolo, che prevedevamo dovesse formarsi in presenza di ZnO per la seguente reazione:



e successiva idrogenazione del chetone formatosi. Possedendo il dietilcarbinolo una temperatura di ebollizione di $116^{\circ},5$, noi abbiamo ossidate, con miscela cromica diluita, le frazioni 100° - 110° , 110° - 120° e abbiamo poi fatto i p.nitrofenilidrazoni dei prodotti di ossidazione (aldeidi e chetoni).

Si è trovato dopo ripetute cristallizzazioni un punto di fusione di 200° , mentre abbiamo trovato che la temperatura di fusione del p.nitrofenilidrazone del

dietilchetone (che abbiamo preparato per distillazione secca del propionato di calcio) è di $129^{\circ},5$.

Tra gli alcoli superiori prevalgono quelli a temperatura di ebollizione superiore a 120° ; non riteniamo però che possano essersi formate quantità sensibili di alcool esilico normale (che dovrebbe formarsi secondo la reazione di condensazione indicata da FROLICH e CRYDER da due molecole di propilico normale), perchè nella rettificazione abbiamo trovato un piccolissimo residuo a punto di ebollizione superiore a 150° , mentre l'alcool esilico normale bolle a 157° . Potrebbe essersi formato il metilisobutilcarbinolo (P. E. 130°) per condensazione di due molecole di isopropilico oppure l'isoesilico (P. E. 136°) per condensazione di una molecola di isopropilico con una di propilico normale. Ci riserviamo di ricercarne in seguito la presenza ripetendo le prove di idrogenazione su maggiori quantità di propionato potassico.

6° - RIDUZIONE DEL CARBONATO POTASSICO CON IDROGENO.

Producendosi, nelle reazioni di decomposizione e di riduzione dei sali potassici degli acidi grassi, notevoli quantità di carbonato, è importante il poter stabilire se quest'ultimo può essere ridotto da idrogeno e ossido di carbonio. Infatti soltanto se ciò si avvera le ipotesi da noi formulate sulle reazioni che portano alla sintesi di alcoli superiori possono valere.

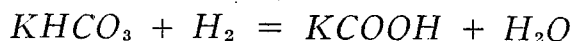
Ritrasformandosi il carbonato in formiato, il ciclo di reazioni basato sulla riduzione di sali potassici degli acidi grassi può riprendere. Non è sufficiente al nostro scopo dimostrare, come risulta dall'esame, precedentemente descritto, di catalizzatori contenenti carbonato potassico, l'esistenza di sali di acidi grassi sul catalizzatore, che ha funzionato lungamente con gas contenente ossido di carbonio ed idrogeno, perchè tali sali potrebbero essersi prodotti secondariamente da acidi formantisi in fase gasosa per reazione dell'alcool con ossido di carbonio (16) secondo la reazione:



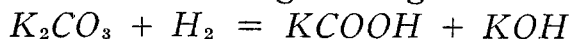
(16) H. DREYFUS, *loc. cit.*; G. e R. WIETZEL, *loc. cit.*

Il formarsi invece del formiato per riduzione del carbonato in assenza di CO e di CO_2 oppure in presenza di quantità piccolissime di questi, tali cioè che corrispondano nell'equilibrio della sintesi dell'alcool metilico a quantità così piccole di questo da rendere improbabile la reazione (22), dimostra invece che può aver luogo una riduzione primaria del carbonato a formiato.

Dalla letteratura risulta che è possibile la riduzione del bicarbonato a formiato in soluzione acquosa, a temperature di circa 350° (17) ed a una pressione di 380 atmosfere di idrogeno, secondo la reazione:



ma non è noto che avvenga la seguente reazione:



F. FISCHER e A. PHILIPPOVICH (18) osservarono formazione di formiati da sali facilmente idrolizzabili in presenza di acqua e di ossido di carbonio sotto pressione, e ottennero pure piccole percentuali di formiati con carbonato di calcio o di litio.

Noi abbiamo eseguito delle prove di riduzione con idrogeno, impregnando della smithsonite calcinata con carbonato potassico e sottoponendo la miscela a riduzione con idrogeno a 250 atm. e 400° di temperatura. Abbiamo creduto utile la presenza di ossido di zinco, sia per essere in condizioni analoghe a quelle impiegate nella sintesi degli alcoli superiori, sia per fissare l'idrato potassico formantesi nella reazione precedentemente scritta, ritenendo che questa risulti così favorita.

Dopo 5 ore di reazione con idrogeno si è esaminato il carbonato potassico. Per titolazione si è determinato il formiato potassico e se ne è trovato il 2,8 % di esso. In una seconda prova, operando con idrogeno contenente il 2 % di CO , dopo 7 ore, con una velocità di circolazione di 0,6 mc./ora a 250 atm., si è formato il 2,96 % di formiato. Risulta così dimostrata la riducibilità del carbonato potassico a formiato potassico, con idrogeno sotto pressione, e viene perciò portata una ulteriore conferma alle ipotesi da noi fatte,

(17) W. IPATIEW e A. STARYNKEWITSCH, *Ber.*, 56, 1666 (1923).

(18) *Ges. Abh. z. Kenntnis d. Kohle*, 6, 366 (1921).

sulle reazioni che portano praticamente alla sintesi di alcoli in presenza di catalizzatori alcalinizzati.

Conclusioni.

Si è dimostrata la possibilità di produrre per sintesi sotto pressione da ossido di carbonio ed idrogeno, operando in presenza di catalizzatori costituiti esclusivamente da composti di zinco e di metalli alcalini, delle miscele di alcoli alifatici in notevole parte superiori al metilico.

Operando con tali catalizzatori e con forti concentrazioni di idrogeno nei gas reagenti si riesce a ridurre a quantità molto piccole le percentuali dei composti a funzione diversa dall'alcoolica.

2) Usando catalizzatori esenti da elementi del 4°, 5°, 6°, 7°, 8° gruppo del sistema periodico si riesce ad evitare, o per lo meno a rendere insignificante la produzione di reazioni secondarie nocive e particolarmente la formazione di metano nei gas usati nella sintesi degli alcoli.

3) Sono state discusse le reazioni, proposte precedentemente da F. FISCHER, dagli AA., e quelle proposte da FROLICH e CRYDER, relative alla produzione di alcoli superiori, nella sintesi sotto pressione, da ossido di carbonio ed idrogeno.

4) Si conferma l'ipotesi della formazione primaria di alcool metilico e della successiva formazione di alcoli superiori per reazione tra alcool ed ossido di carbonio (in presenza di catalizzatori alcalinizzati) con formazione di acidi grassi (o di sali alcalini di acidi grassi) e successive riduzioni di questi o condensazione di due molecole di acidi grassi con eliminazione di CO_2 (oppure di due molecole dei sali alcalini con formazione di carbonato) a chetoni ed aldeidi, che vengono ulteriormente idrogenati ad alcoli.

A conferma di questa ipotesi si portano i seguenti risultati:

a) Si è dimostrata la formazione nei catalizzatori operanti a temperature non superiori ai 400°-420° di composti intermedi della sintesi degli alcoli e precisamente dei sali alcalini degli acidi grassi.

b) Si è osservata una elevata attività catalitica dei catalizzatori costituiti da ossido di zinco e sali alcalini di acidi grassi.

c) Si sono studiate le reazioni di riduzione con idrogeno in presenza ed in assenza di ossido di zinco dei sali alcalini di acidi grassi e si è trovato: con formiato potassico produzione quasi quantitativa di alcool metilico; con acetato potassico prevalentemente produzione di alcool etilico e di isopropilico (il 26,2 % del sale decomposto ha formato alcool etilico, il 31,8 % isopropilico ed acetone); con propionato formazione di alcool propilico normale ed isopropilico.

d) Si è dimostrata la possibilità di ridurre con idrogeno il carbonato potassico, in presenza di ossido di zinco, a formiato potassico.

e) In base alle reazioni precedenti ed a quella nota di formazione di acidi (o dei loro sali alcalini) per reazione degli alcoli (o degli alcoolati alcalini) con ossido di carbonio, risulta possibile un ciclo chiuso di reazioni in cui partecipi il catalizzatore, tutte effettuabili nelle condizioni sperimentali usate nella sintesi degli alcoli superiori, che ne spiegano la formazione da ossido di carbonio ed idrogeno.

Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico di Milano, aprile 1931-IX.

G. NATTA e M. STRADA

