G. NATTA e R. RIGAMONTI

Ricerche sulla sintesi degli alcooli alifatici per riduzione catalitica dell'ossido di carbonio

Separazione ed identificazione degli alcooli prodotti per sintesi

.....

Estratto dal "Giornale di Chimica Industriale ed Applicata"
Anno XIV - MAGGIO 1932-X - pag. 217

MILANO
VIA S. PAOLO, 10

Estratto dal GIORNALE DI CHIMICA INDUSTRIALE ED APPLICATA
Anno XIV, Maggio 1932 - pag. 217

Ricerche sulla sintesi degli alcooli alifatici per riduzione catalitica dell'ossido di carbonio

Separazione ed identificazione degli alcooli prodotti per sintesi

Già in precedenti pubblicazioni su questo Giornale si era esaminata la sintesi sotto pressione degli alcooli alifatici da ossido di carbonio ed idrogeno (1). Alcune tra le nostre ricerche (2) erano state condotte nel senso di ottenere la riduzione dell'ossido di carbonio ad alcooli superiori al metilico, evitando quasi interamente le reazioni secondarie che portano, secondo le ricerche di FISCHER e di altri autori, alla formazione contemporanea di metano ed altri idrocarburi, di aldeidi, chetoni, acidi, eteri, ecc. (3).

Si era dimostrato in queste nostre ricerche come operando con particolari catalizzatori, esenti da metalli del 6°-7°-8° gruppo del sistema periodico, e perciò in condizioni diverse da quelle di tutti gli altri

(1) G. NATTA, *Giorn. chim. ind. appl.*, *12*, 13 (1930); G. NATTA e E CASAZZA, *Giorn. chim. ind. appl.*, *13*, 205 (1931).

(2) G. NATTA, *Brev. Ital.* N. 273579, 16-10-1928 (24-4-1930); *E. P.* 340656, 16-10-1929 (8-1-31); G. NATTA e M. STRADA, *Giorn. chim. ind. appl* *12*, 169 (1930) e *13*, 317 (1931).

(3) F. FISCHER e H. TROPSCH, *D. R. P.* 411216, 3-11-1922 (26-3-1925) *Brennst. Chem.*, *4*, 276 (1923); *7*, 97 (1926); *8*, 65 (1927); *Ber.*, *59*, 830 (1926). — BADISCHE ANIL. U. SODA FAB. *D. R. P.* 293787, 8-3-1913 (23-8-1916); *D. R. P.* 295202, 31-5-1914 (8-11-1916); *D. R. P.* 295203, 23-6-1914 (8-11-1916); *E. P.* 20488, 10-9-1913 (10-6-1916); *U. S. P.* 1201850, 11-2-1914 (17-10-1916).

sperimentatori che lavorarono in questo campo, si poteva non soltanto ottenere elevati rendimenti di trasformazione dell'ossido di carbonio in miscele di alcooli, ma era possibile evitare o ridurre notevolmente la formazione di composti a funzione diversa da quella alcoolica.

Era già noto che con catalizzatori a base di ossido di zinco si può ottenere, da ossido di carbonio ed idrogeno, alcool metilico praticamente puro, ma tutte le ricerche condotte nel senso della produzione di alcooli superiori portano anche alla produzione di altri composti organici a funzione diversa.

Infatti FISCHER (4), usando catalizzatori costituiti da ferro ed alcali ottiene nel suo sintolo il 50 % di olii non miscibili con acqua costituiti in massima parte di aldeidi e chetoni, 10 % di acidi e soltanto 30 % circa di alcooli. Complessivamente le aldeidi ed i chetoni superano il 35 %. La produzione di combustibili liquidi è solo di 100 gr. ogni mc. di gas impiegato. MORGAN (5) operando con catalizzatori esenti da ossido di zinco, costituiti da sali di manganese, di cromo e di metalli alcalini ottiene tra l'altro il 15,3 % di aldeidi e chetoni. Nelle nostre ricerche invece operando con catalizzatori costituiti da ossido di zinco e sali alcalini di acidi grassi, si erano ottenuti prodotti costituiti da miscele di alcooli contenenti soltanto circa 1 % di aldeidi, e solo tracce di idrocarburi. Le uniche impurezze rilevanti nei nostri prodotti (inferiori però in genere al 10 % degli alcooli) sono costituite dagli acidi della serie grassa in gran parte presenti sotto forma di eteri, composti che hanno anche un certo interesse dal punto di vista pratico.

Numerose ricerche nel senso della produzione di alcooli superiori sono state fatte in America da FROLICH (6) e dai suoi collaboratori. Si tratta però di esperienze di laboratorio su scala molto piccola. I metodi molto semplici di separazione e di identificazio-

---

(4) F. FISCHER, «Conversion of coal in to oils», *Benn*, London 1925.

(5) G. T. MORGAN, D. V. N. HARDY, R. A. PROCTER, *J. Soc. Chem. Ind.*, *51*, 1 T. (1932).

(6) K. FROLICH, *J. Soc. Chem. Ind.*, *47*, 173 T (1928); K. FROLICH e D. S. CRYDER, *Ind. Eng. Chem.*, *22*, 1051 (1930); K. FROLICH e W. K. LEWIS, *Ind. Eng Chem*, *20*, 354 (1928).

ne, usati da FROLICH, non possono portare che ad una valutazione molto incerta ed approssimata della composizione dei prodotti ottenuti, sopratutto per quanto riguarda le proporzioni relative degli alcooli più elevati. Dopo le ricerche di FISCHER gli unici lavori fatti in modo completo e sistematico, per quanto riguarda l'esame dei prodotti più elevati ottenuti per sintesi, sono quelli di MORGAN, che, pur operando su scala di laboratorio, ha potuto esaminare parecchi litri di prodotto greggio, e quelli di G. D. GRAVES (7) che esaminò dei prodotti ottenuti su scala industriale dalla E. J. DU PONT DE NEMOURS Co.

Il lavoro di GRAVES, nel quale non vengono comunicati nè la natura del catalizzatore, nè il dispositivo usato nella sintesi, nè le percentuali degli alcooli leggeri (metilico, etilico, propilici), si riferisce probabilmente all'esame dei prodotti di coda di impianti di produzione di metanolo sintetico.

Avendo in laboratorio a nostra disposizione parecchi quintali di prodotto greggio, espressamente ottenuto in prove di sintesi di alcooli superiori eseguite su scala industriale in un impianto di metanolo sintetico all'uopo opportunamente modificato, abbiamo effettuato una ricerca sistematica ed il più possibile quantitativa della loro composizione.

Oltre che un interesse teorico, essendo questo il primo esame condotto in modo il più possibile quantitativo delle percentuali relative degli alcooli superiori ottenuti sinteticamente, la ricerca da noi eseguita ha anche un interesse dal punto di vista industriale, perchè può essere di base per una valutazione delle possibilità pratiche della sintesi di alcooli superiori al metilico dal gas d'acqua. I prodotti esaminati corrispondono infatti ad una marcia continua con gas industriali in un impianto capace di una produzione di una diecina di quintali giorno.

Composizione dei prodotti greggi ottenuti per sintesi.

I prodotti greggi presi in esame provengono da due serie di prove, eseguite in epoche diverse, con catalizzatori che differiscono per la diversa percentuale di sali potassici in essi contenuta. Furono ottenuti nel-

(7) G. D. GRAVES, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 1381 (1931).

lo stabilimento della Soc. Metanolo (presso Oschiri) in Sardegna, da uno di noi (G. NATTA) in collaborazione per quanto riguarda il prodotto A) con M. STRADA. Alcune caratteristiche dei prodotti greggi sono già state comunicate in note precedenti (8). Riassumiamo alcuni dei dati caratteristici del processo.

Il prodotto caratterizzato con A) è stato ottenuto con un catalizzatore costituito da una forma particolarmente attiva di ossido di zinco (smithsonite calcinata) impregnata con acetato di potassio (9). La percentuale di quest'ultimo è del 9,3 % (calcolato come ossido).

Il prodotto B) è stato ottenuto con un catalizzatore di composizione analoga ma contenente il 13,7 % di potassio (espresso come K_2O).

Nel caso A) il volume catalitico utile fu di circa 40 litri, nel caso B) circa 80 litri.

Abbiamo preso ora in esame pel prodotto A) la produzione ottenuta dalla 37ª alla 57ª ora di marcia dell'impianto. La composizione media del gas di circolazione era la seguente: 5,8 % CO_2, 17,6 % CO, 65,2 % H_2, 15,9 % CH_4, 5,5 % N_2.

Il volume del gas circolante era di 700 mc/h., corrispondente ad un rapporto volumetrico di 17.000 circa. La pressione di marcia 400 atm. La produzione oraria era di circa 20-30 litri/ora.

Nel caso del prodotto B) abbiamo esaminato un campione medio corrispondente a 2 giorni di marcia dell'impianto.

Pressione totale 350-400 atm. Pressione parziale $CO + H_2$ = 220-320 atm. Velocità di circolazione 500-800 mc/h. Rapporto volumetrico di circolazione: mc. gas/mc. catalizzatore = 6000-10000.

Composizione media del gas di circolazione 10-11 % CO_2, 24-25 % CO, 39-41 % H_2, 11-12 % CH_4, 14 % N_2.

Produzione: 40-50 cc. di liquido per ogni mc/ora di gas circolante sul catalizzatore: Produzione pratica per mc. di gas aspirato a 20° e 740 mm., 370-410 cc. (Teorico cc. 540 per la composizione indicata pel prodotto B) e per mc. di gas esente di inerti a 0° e

(8) G. NATTA e M. STRADA, *loc. cit.*

(9) G. NATTA, *Brev. Ital* n. 273579, 16-10-1928 (24-4-1930).

760 mm.). A differenza del prodotto A) quello B) si è spontaneamente diviso in due strati, di cui quello superiore (17 % in vol.) ha una densità di 0,872, quello inferiore ha una densità di 0,938 a 15°.

E' risultato che la composizione del prodotto ottenuto per sintesi varia poco coll'aumentare del tempo di marcia dell'impianto e quindi con l'invecchiamento del catalizzatore ma risente maggiormente le variazioni del rapporto $CO : H_2$.

Da accurate analisi è risultato che le percentuali di aldeidi sono variate in 3 giorni continui di marcia pel prodotto A) da 0,82 a 0,51 %, l'acidità totale (espressa come acido propionico) da 3,09 a 2,56 %, quella libera da 1,09 a 0,99 %, quella fissa da 2,01 a 1,57 %.

Gli acidi organici liberi sono stati determinati per titolazione con fenolftaleina e potassa caustica a freddo. Per il prodotto B), strato inferiore, si sono corretti i risultati ottenuti dall'errore prodotto dalla presenza di acido carbonico, che come è noto è notevolmente solubile negli alcooli e proviene dal CO_2 contenuto in proporzione di circa il 10 % nei gas circolanti durante la sintesi.

Gli acidi combinati sono stati determinati per titolazione a caldo con potassa n/10. Si è tenuto conto degli acidi formati per ossidazione delle aldeidi in questo trattamento, rititolando le aldeidi decomposte e determinando separatamente la quantità di acidi formatisi nella decomposizione delle aldeidi con potassa n/10. Le aldeidi ed i chetoni sono stati determinati per titolazione con bisolfito secondo il metodo di RIPPER (10). Pur non reagendo tutti i chetoni con bisolfito, ma soltanto quelli contenenti un gruppo metilico legato al carbonile, l'errore che risulta deve ritenersi trascurabile data la piccola percentuale complessiva di chetoni presenti.

Mentre nelle comunicazioni precedenti, per brevità, si erano calcolate le percentuali di acidi come acido propionico e di aldeidi e chetoni come acetone, abbiamo ora corretto i risultati, dopo aver eseguito una determinazione del peso molecolare medio degli acidi presenti. A tale scopo i sali alcalini degli acidi presenti, ottenuti per neutralizzazione degli acidi liberi e saponificazione degli eteri con alcali, sono stati pesati dopo essiccamento ed estrazione con etere. Dalla quantità di soda titolata usata e dal peso dei sali alcalini for-

(10) Metodo descritto da H. MAYER, «Analyse et determination de la constitution des composés organiques», vol. II, pag. 832, *Albin*, Parigi (1924).

mati è risultato un peso molecolare di 104,75, compreso quindi tra l'acido valerianico ed il capronico.

Per le aldeidi ed i chetoni si è tenuto un peso molecolare medio di 89, compreso analogamente tra l'aldeide valerianica e la capronica.

La determinazione degli idrocarburi saturi è stata effettuata trattando le frazioni leggere prima con molta acqua per togliere la massima parte degli alcooli presenti, in seguito con acido solforico prima ad 88 % poi al 95 %. Solo nello strato superiore del prodotto B) si sono trovate in alcune frazioni percentuali notevoli di idrocarburi. Nel prodotto A) e nello strato inferiore del prodotto B) sono trascurabili.

La percentuale di idrocarburi va diminuendo col crescere della temperatura di ebollizione delle frazioni, come risulta dalla tabellina unita in cui sono indicate le percentuali di idrocarburi saturi nelle singole frazioni, ottenute per rettifica dello strato superiore del prodotto B). Prodotto di partenza 15 litri:

Frazione della 1ª distillazione	Volume della frazione in cc.	Idrocarburi saturi presenti
64°	896	27,15 % in vol.
64°- 65°	648	15,3 » » »
65°- 68°	443	13,5 » » »
68°- 72°	534	11,8 » » »
78°- 83°	491	11,6 » » »
83°- 88°	473	12,7 » » »
88°-103°	305	4,9 » » »
103°-107°	1077	tracce

La determinazione e la identificazione degli alcooli si è effettuata dopo la distillazione e rettificazione frazionata secondo quanto è esposto in seguito.

La presenza di piccole quantità di idrocarburi nel prodotto B), a differenza del prodotto A) che ne è praticamente esente, si deve attribuire alla presenza di impurezze di ferro nel catalizzatore B).

La *composizione globale del prodotto greggio A*) è la seguente:

	Percentuali in peso	
Acqua	46,26	%
Alcool metilico	41,27	»
Alcooli superiori totale	7,61	»
» » primari	5,88	»
» » secondari	1,73	»
Acidi liberi	1,42	»
Eteri	2,53	»
Aldeidi ed acetali	0,91	»
Idrocarburi	0,02	»

Per il prodotto B), corrispondente a prove eseguite con un catalizzatore contenente percentuali maggiori di potassio ed a minori rapporti volumetrici tra gas circolante e volume del catalizzatore, la composizione globale denota una maggiore quantità di alcooli superiori, come risulta dalla tabella seguente:

Composizione globale del prodotto greggio B)
(Strato infer. 83,3 % in peso - Strato super. 16,7 % in peso)

Percentuali in peso	Strato inferiore		Strato superiore		Totale	
Acqua	54,62	%	8,14	%	46,86	%
Idrocarburi	—		3,41	»	0,57	»
Alcool metilico	30,22	»	9,70	»	26,80	»
Alcooli super.:						
totale	10,40	»	66,36	»	19,74	»
primari	8,66	»	40,29	»	13,94	»
secondari	1,74	»	26,07	»	5,80	»
Acidi liberi	1,57	»	6,17	»	2,34	»
Eteri	2,25	»	4,30	»	2,59	»
Aldeidi	0,94	»	1,92	»	1,10	»

La costituzione del prodotto B) e la suddivisione dei diversi componenti nel metodo usato di frazionamento sono riassunte nel diagramma a pagina seguente.

Procedimento seguito per la separazione e la identificazione degli alcooli superiori al metilico.

Per l'esame del prodotto A) si è partiti da 100 litri di prodotto greggio, di quello B) da 85 litri che sono stati sottoposti a 3 rettifiche nel modo sotto indicato.

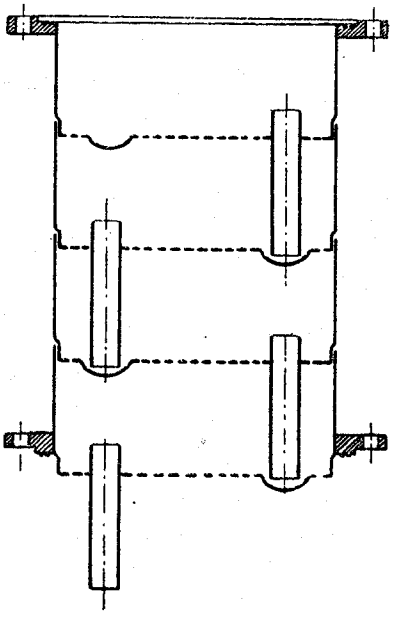
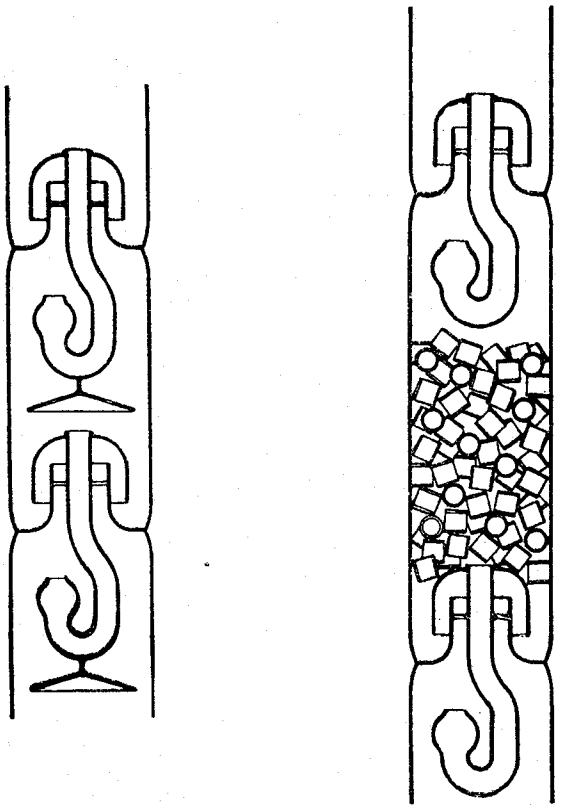


Fig. 1 - Elemento di colonna rettificante in rame a piatti forellati

I prodotti greggi sono stati neutralizzati e disidratati dapprima con carbonato potassico secco. Le soluzioni di carbonato potassico provenienti da questa prima disidratazione, sono state, per il prodotto B), distillate per separare l'alcool metilico e quella piccola quantità di alcooli più alti di-



I II

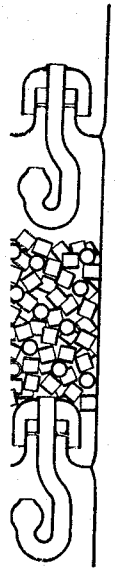
Fig. 2 - Elementi di colonne rettificanti in vetro.
I - colonna a piatti — II - colonna mista a piatti ed anelli

sciolti. Il prodotto parzialmente disidratato è stato sottoposto ad una distillazione frazionata con una colonna di rame a 20 piatti. In fig. 1 è rappresentato un elemento di piatti della colonna avente un diametro di 10 cm.

Si sono raccolte le frazioni, a seconda della loro entità, entro intervalli dai 2 ai 5 gradi. Si è interrotta la distillazione a 96° ed il residuo contenente fra l'altro anche dei sali potassici di acidi grassi, formati per saponificazione con carbonato potassico degli eteri presenti, è stato distillato a parte e separato dagli alcooli in corrente di vapore.

In questo primo trattamento sono stati saponificati gli eteri presenti e resinificata gran parte delle aldeidi. Dalla prima distillazione si possono dedurre pochi dati sulla composizione della miscela. Si è separato però in gran parte

zati e disidratati dap-
Le soluzioni di carbo-
prima disidratazione,
per separare l'alcool
alcooli più alti di-

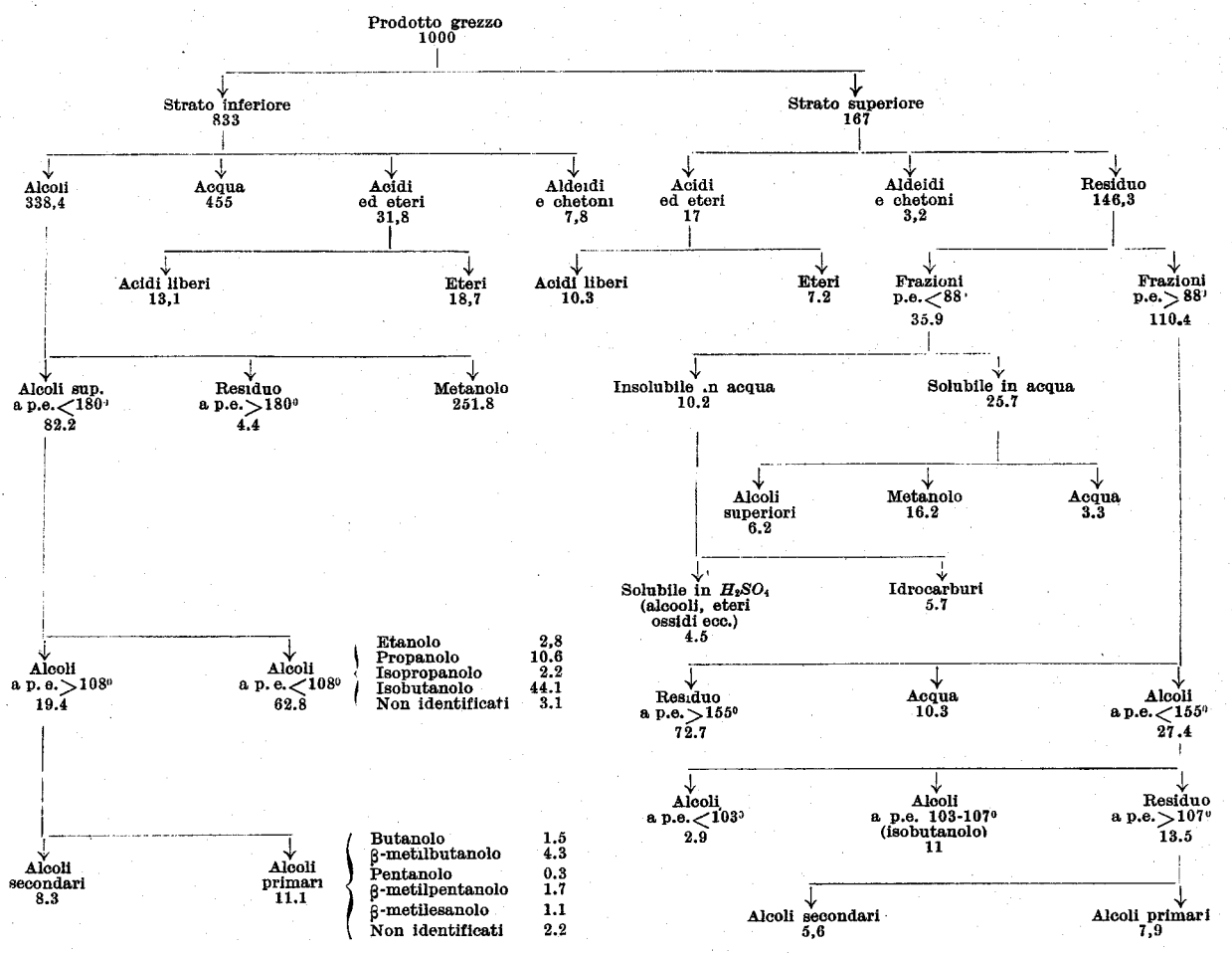


II

icanti in vetro.
a piatti ed anelli

tato è stato sotto-
una colonna di ra-
un elemento di
li 10 cm.
della loro entità,
terrotta la distilla-
l'altro anche dei
saponificazione con
stato distillato a
di vapore.
ti saponificati gli
elle aldeidi. Dalla
hi dati sulla com-
rò in gran parte

Diagramma di frazionamento del prodotto grezzo R.



l'alcool metilico. La disidratazione non essendo risultata completa, l'acqua presente si è raccolta in massima parte nelle frazioni dai 75° ai 90°, temperature entro le quali distillano le miscele azeotropiche con acqua degli alcooli etilici, propilici, butilici ed amilici.

Le singole frazioni (che chiameremo frazioni 1ᵉ) provenienti dalla prima distillazione sono state disidratate con carbonato potassico seccato a 200° ed in parte anche distillate in presenza di carbonato potassico secco.

Le acque porvenienti da queste disidratazioni sono state ridistillate e le frazioni ottenute, previa ulteriore disidratazione, aggiunte alle frazioni principali corrispondenti. Le singole frazioni 1ᵉ, distillate oltre i 66°, sono state ridistillate in colonne rettificanti miste a piatti e ad anelli usando colonne di vetro ad 8 piatti, uno dei quali è rappresentato in fig. 2. Alle frazioni 1ᵉ sono state, per il prodotto B), aggiunte quelle provenienti dalla distillazione delle soluzioni di carbonato potassico provenienti dalla disidratazione iniziale.

Da ogni frazione 1ᵃ si è ottenuta una serie di frazioni 2ᵉ. Si sono riuniti in seguito tutti i gruppi di frazioni 2ᵉ distillanti entro lo stesso intervallo di temperatura (2-5 gradi) e ciascuna frazione così risultante è stata sottoposta (previa ulteriore disidratazione di alcune frazioni) ad una terza rettifica. Occorrendo per il volume della colonna una notevole quantità di liquido si riunivano insieme i residui distillati oltre determinate temperature prima di proseguire la rettificazione.

I risultati della 3ᵃ rettifica sono raccolti nel diagramma della fig. 3 e sono paragonati con quelli corrispondenti alla 2ᵃ rettifica. Si notano nel diagramma, oltre alle notevoli quantità di alcool metilico, una forte frazione tra 103°-108°, corrispondente, come vedremo in seguito, all'alcool isobutilico ed al propilico, e due altre caratteristiche, una verso i 130°, l'altra verso i 150°, che corrispondono, come vedremo, ad alcooli isoamilici ed isoesilici.

Malgrado le tre rettifiche non è stato possibile ottenere una separazione completa dei diversi alcooli. Anche ricorrendo ad una 4ᵃ distillazione che si è fatta per le frazioni tra 94° e 108° non si sono ottenuti che deboli miglioramenti. Ciò è dovuto al fatto che vi sono gruppi di alcooli distillanti entro pochi gradi. Si è dovuto così ricorrere ad un diverso metodo di separazione basato sulla trasformazione diretta in acetati. Infatti è possibile così smistare certe frazioni com-

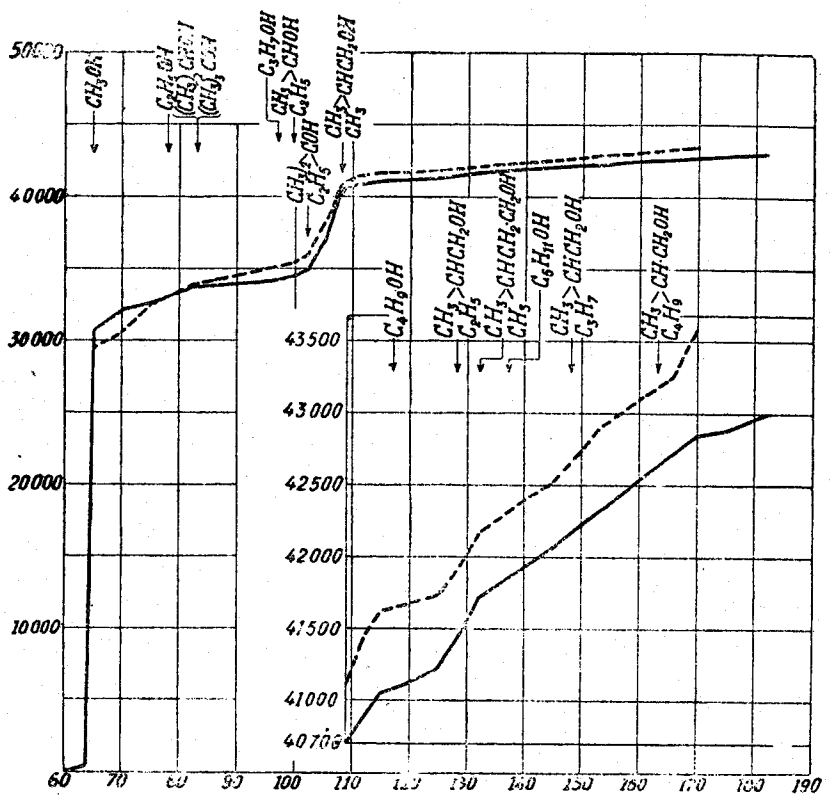


Fig. 3 - Curva di rettifica degli alcooli per il prodotto B).
La frazione tra 120° e 180° è riportata in dettaglio con scala decuplicata. La curva punteggiata si riferisce alla seconda rettifica, quella a tratto pieno alla terza.

prendenti in pochi gradi numerosi alcooli: ad esempio per gli alcooli metilico, etilico, isopropilico e butilico terziario. che distillano entro 18 gradi, gli acetati corrispondenti distillano entro 30 gradi e ne risulta così più facile la separazione per rettifica. Analogamente per gli alcooli propilico n., butilico secondario, amilico terziario ed isobutilico, che bollono entro 11 gradi, gli eteri acetici corrispondenti bollono entro 24 gradi.

Esame delle frazioni inferiori a 107,5°.

Eliminata la massima parte del metilico e dell'isobutilico, separando le frazioni distillanti sotto i 70° e tra 105° e 107,5°, si sono sottoposte le restanti frazioni, tra 70° e 105°, ad eterificazione con acido acetico. Questa è stata effettuata soltanto su parti aliquote di ciascuna frazione, in modo da riservare una parte degli alcooli per eventuali controlli. Ogni frazione è stata acetilata separatamente, eccettuato per certe

frazioni vicine che si sono riunite nel caso che erano costituite da piccole quantità di liquido.

Ciascun prodotto eterificato, corrispondente ad una frazio-

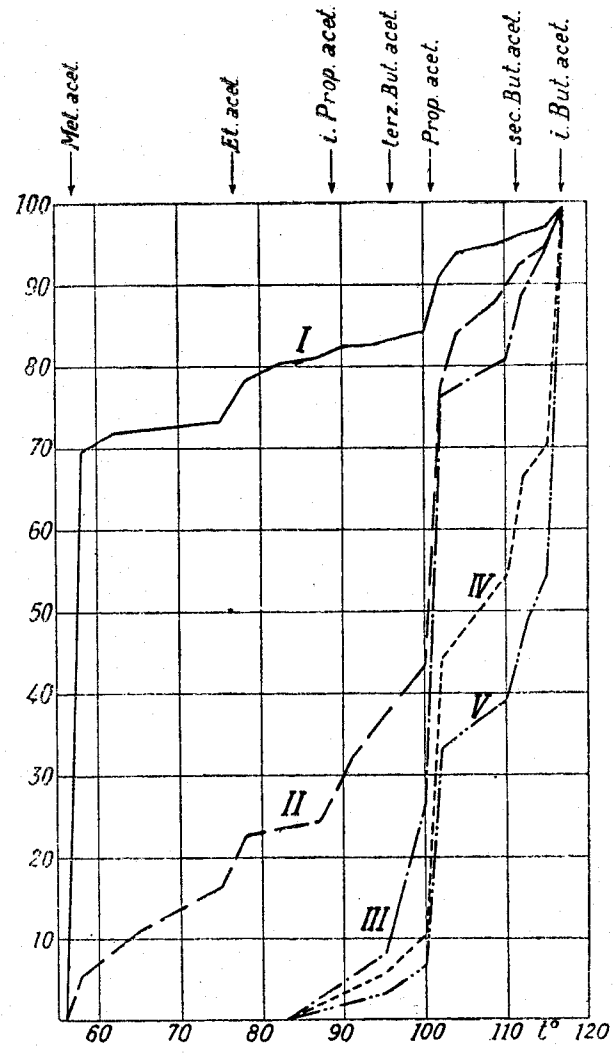


Fig. 4 - Curva di rettifica degli acetati ottenuti per eterificazione di: I, Frazione degli alcooli 70°-82°; II, Frazione 82°-94°; III, Frazione 94°-100°; IV, Frazione 100°-102°,5; V, Frazione 102°,5-105°.

ne 3ª degli alcooli, è stato sottoposto a rettifica in speciali colonne di tipo Vigreux. Per evitare il ritorno rapido del liquido si sono modificate le ordinarie colonne Vigreux, inserendo dei piatti forellati di porcellana di diametro quasi eguale a quello interno della colonna, a distanza di 10 in 10 cm. Si sono usate colonne alte sino ad 1 metro. Le frazioni 1ᵉ degli eteri sono state ridistillate. Le frazioni 2ᵉ degli eteri così ottenute sono state sottoposte ad ulteriori ridistil-

lazioni in modo da smistare quelle comprese entro la temperatura di distillazione di 2 eteri vicini secondo il metodo indicato nel WEYL (11). Per certe frazioni sono state effettuate sino a 5-6 rettifiche.

Nel diagramma di fig. 4 sono rappresentate le curve di rettificazione degli acetati del prodotto B). Le ordinate del diagramma rappresentano per ogni prodotto di eterificazione (corrispondente ad ogni singola frazione degli alcooli) la percentuale volumetrica che distilla al di sotto della temperatura indicata nella corrispondente ascissa.

Appare da questo diagramma la difficoltà di separare per semplice rettificazione in apparecchi da laboratorio le miscele di alcooli. Tale separazione è complicata dalla permanenza di piccole percentuali di acqua, che sono difficilmente eliminabili con gli ordinari disidratanti e che danno miscele azeotropiche. Più facile risulta invece la separazione degli eteri, più facilmente disidratabili.

Per identificare le singole frazioni degli eteri, non volendo basarci soltanto sulla temperatura di ebollizione della frazione di alcooli di partenza e degli eteri corrispondenti, si è ricorso per ciascuna frazione caratteristica alla saponificazione con potassa. Questa è stata effettuata su quella parte di etere bollente entro un grado in più od in meno rispetto alla temperatura di ebollizione nota dell'etere dell'alcool ricercato. Di ogni singolo alcool ottenuto per saponificazione sono stati determinati, oltre alla temperatura di ebollizione dell'alcool disidratato o della miscela azeotropica con acqua, anche i punti di fusione degli eteri dell'acido 1-3-5 dinitrobenzoico.

La percentuale sotto indicata per ogni singola frazione è espressa in volume ed è riferita al volume totale degli acetati risultante dalla somma delle frazioni ottenute dalle diverse rettifiche.

Frazione	56°- 58°	=	17,7	%
»	58°- 75°	=	3,5	»
»	75°- 78°	=	4,1	»
»	78°- 87°	=	1,5	»
»	87°- 90°	=	1,2	»

(11) TH. WEYL e J. HOUBEN, «Die Metoden der organische Chemie» vol. I, pag. 532, *Thieme*, Lipsia (1921).

»	90°-100°	=	9,9	»
»	100°-102°	=	20,1	»
»	102°-109°	=	8,1	»
»	109°-112°	=	9,6	»
»	112°-115°	=	4,9	»
»	115°-117°	=	19,4	»

La frazione degli acetati 56°-58° è costituita da etere metilico (p. e. 57°).

Frazione degli acetati 75°-78° (4,1 %). E' costituita da acetato d'etile (p. e. 77°). Il punto di fusione dell'etere 1-3-5 dinitrobenzoico risulta 90°-91° (punto di fusione dell'etere dell'alcool etilico 92,5°).

Frazione degli acetati 87°-90° (1,2 %). L'alcool, ottenuto per saponificazione dell'acetato, dà con iodio a freddo la reazione dell'alcool isopropilico. Per titolazione risulterebbe in detta frazione meno del 10 % di alcool isopropilico. Non si è potuto però confermare l'alcool dal punto di fusione dell'etere dell'acido 1-3-5 dinitrobenzoico.

Frazione degli acetati 90°-100°, è costituita prevalentemente da acetato di n.propile. L'etere dell'acido 1-3-5 dinitrobenzoico ha un punto di fusione 72°-73° (P. F. del 1-3-5 dinitrobenzoato di propile 72°,5).

Frazione degli acetati 100°-102° (20,1 %). E' costituita da acetato di propile (p. e. 101°). Punto di ebollizione della miscela azeotropica dell'alcool ottenuto per saponificazione 87°-90°. Punto di fusione dell'etere 1-3-5 dinitrobenzoico 71°,5 (punto di fusione del 1-3-5 dinitrobenzoato di propile 72°,5).

Frazione 109°-112° *degli acetati* (9,6 %). L'identificazione dell'alcool butilico secondario il cui etere acetico bolle a 111° non si è potuta fare con sicurezza. L'alcool ottenuto per saponificazione dà un etere dell'acido 1-3-5 dinitrobenzoico che fonde a 83°, che è il punto di fusione dell'etere isobutilico. Si deve quindi ritenere che questa frazione, come le successive, è costituita prevalentemente da etere isobutilico.

La frazione 112°-115° (4,9 %) *e la frazione* 115°-117° *degli acetati* (19,4 %) sono costituite da acetato di isobutile (p. e 116°). Punto di fusione dell'etere 1-3-5 dinitrobenzoico 82°,5 83°. (Punto di fusione dell'etere dell'alcool isobutilico 83°,5).

La frazione 105°-107°,5 *degli alcooli* ha dato per ridistillazione il 60 % bollente entro 1/10 di grado e precisamente tra 108° e 108°,1 a 754 mm. La densità corretta dell'alcool è risultata 0,8170 a 0°; 0,8065 a 15° e 0,8041 a 18°; ad essa corrisponde un coefficiente di temperatura tra 0° e 20° di 0,00072 per grado.

L'indice di rifrazione è risultato n_D 1,3961 a 20°.

La separazione dell'alcool isobutilico si è potuta effettuare ad un altissimo grado di purezza perchè è stato usato un

tipo speciale di colonna rettificante in vetro a 14 piatti che si è dimostrata particolarmente efficace sopratutto per le frazioni basso bollenti. Alcuni elementi di essa sono raffigurati nella parte sinistra della fig. 2.

Per il prodotto B) si sono ottenute frazioni analoghe a quelle precedentemente indicate per il prodotto A). Data la maggiore quantità di liquido ottenuto per ogni singola frazione si sono potuti meglio confermare i risultati già indicati per il prodotto A).

Frazione 56°-58°: acetato di metile (27,6 %); frazione 58°-75° (2,6 %); frazione 75°-78°: acetato di etile (2,7 %); frazione 78°-87° (1,2 %); frazione 87°-90° (1,3 %): contiene etere isopropilico e propilico; frazione 90°-100° (5,6 %): è costituita prevalentemente da acetato n.propilico; frazione 100°-104°: acetato di propile (27,4 %); frazione 104°-110° (2,7 %); frazione 110°-115° (9,7 %): prevalentemente acetato di isobutile; frazione 115°-117°: acetato di isobutile (19,2 %).

Dalla frazione 110°-115° si è separata quella 110°-112° in cui dovrebbe trovarsi l'acetato dell'alcool butilico secondario. Tutte le prove fatte per identificarlo hanno dato risultati negativi. Il punto di fusione dell'etere 1-3-5 dinitrobenzoico risulta 83° e corrisponde all'etere dell'alcool isobutilico.

Nella frazione 87°-90° si è potuto determinare l'alcool isopropilico per titolazione ed è risultato solo il 4 %. Il punto di fusione dell'etere 1-3-5 dinitrobenzoico è risultato 69°, corrispondente all'etere dell'alcool propilico normale (73°-74°).

E' da notare che la separazione dell'alcool isopropilico ed in genere degli alcooli secondari dai primari per semplice distillazione risulta molto difficile. La massima parte dell'alcool isopropilico si trova suddivisa nelle frazioni più basso bollenti ed è stata determinata per titolazione.

Frazioni superiori ai 107°.

Dato il gran numero di isomeri esistenti degli alcooli bollenti al di sopra dei 110° e delle possibili coincidenze tra la temperatura di ebollizione di alcooli normali con quelli a maggior numero di atomi di carbonio ramificati, si è ritenuto necessario ricorrere ad una prima separazione degli alcooli primari da quelli secondari per semplificare le ulteriori separazioni ed identificazioni.

A tale scopo si sono eterificati gli alcooli con anidride ftalica in soluzione benzolica a bagno maria, se-

condo il metodo indicato da STEPHAN (12). Questo trattamento è stato ripetuto quattro volte per completare la separazione degli alcooli primari dagli altri.

Dopo saponificazione degli ftalati monoalchilici si sono ricuperati gli alcooli primari, mentre i secondari sono stati separati per distillazione della soluzione benzolica insieme agli altri prodotti non eterificabili eventualmente presenti.

Per la frazione distillata tra 107° e 132° i primari rappresentano pel prodotto A) il 91 % degli alcooli ed il 85 % per lo strato inferiore del prodotto B).

Per la frazione distillata al di sopra di 132°, gli alcooli primari rappresentano il 50 % per il prodotto A), il 64 % per il prodotto B).

Per il prodotto A) gli alcooli primari, corrispondenti alla frazione al di sotto di 132°, sono stati acetilati e gli eteri ottenuti sono stati rettificati 2-3 volte usando lo stesso metodo impiegato per le frazioni 70°-105°. Si sono ottenute le seguenti frazioni:

Frazione	100°-116°	=	13,2	%
»	116°-118°	=	41,5	»
»	118°-124°	=	2,2	»
»	124°-127°	=	8,0	»
»	127°-139°	=	4,6	»
»	139°-142°	=	25,0	»
Residuo		=	5,5	»

La frazione 116°-118° (41,5 %) è costituita dall'acetato di isobutile (p. e. 117°).

La frazione 124°-127° (8 %) *degli acetati* è costituita da acetato di n.butile (p. e. 126°). Per saponificazione dà un alcool che dopo disidratazione bolle a 117°. (Punto di ebollizione del n.butilico 117°).

Punto di fusione dell'etere 1-3-5 dinitrobenzoico 57°-58° (P. F. etere dell'alcool n.butilico 62°). La miscela di detto etere con quello dell'alcool n.butilico ha un P. F. di 57°,5.

La frazione 139°-142° *degli acetati* (25 %) risulta notevole ed è costituita da acetato di β metilbutanolo (P. F. 141°). La temperatura di ebollizione dell'alcool ottenuto risulta 129°. (P. E. dell'alcool isoamilico 131°, del β metil n.butanolo 128°-129°; punto di ebollizione dell'acetato di isoamile 139°-140°, dell'acetato di β metil n.butalonolo 141°,6).

---

(12) K. STEPHAN, *J. f. prakt. Chem.*, (2), *60*. 248 (1899), vedi anche TH. WEYL e J. HOUBEN, *loc. cit.*, vol. III, pag. 17.

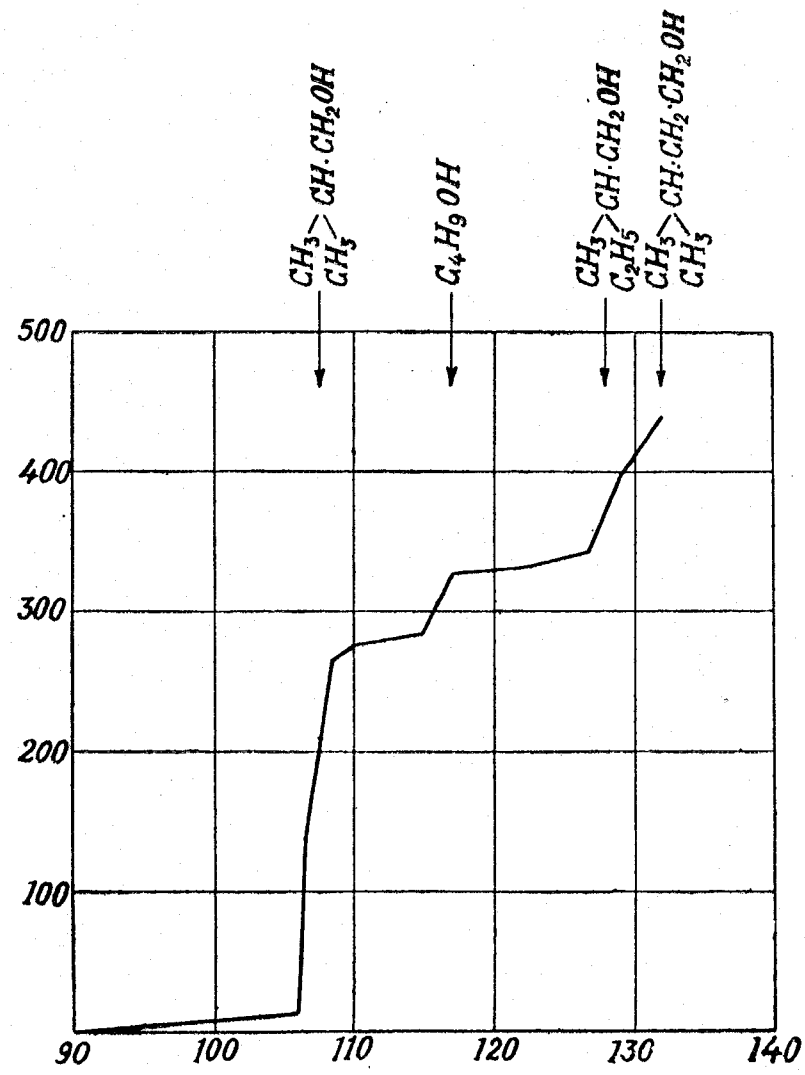


Fig. 5 - Curva di rettifica della frazione degli alcooli 107°,5-132°.

P. F. trovato per etere dell'acido 1-3-5 dinitrobenzoico 69°. (P. F. del 1-3-5 nitrobenzoato di isoamile 61°, del β metil-n.butanolo 70°-70°,5).

Per il prodotto B) si sono rettificati gli alcooli senza passare attraverso gli eteri acetici. I risultati ottenuti sono rappresentati dal diagramma della fig. 5. Le percentuali relative delle diverse frazioni sono le seguenti:

La frazione $<$ 106° (2,9 %) e la frazione 106°-108°,5 (55,7 %) sono costituite da alcool isobutilico (p. e. 108°); la frazione 108°,5-115° rappresenta il 4,3 %; la frazione 115°-117° (9,2 %) è costituita da alcool butilico n. (p. e. 117°); la frazione 117°-127° rappresenta il 3,8 %; la frazione 127°-131° (21,1 %) è costituita principalmente da β metilbutanolo. Resta un residuo del 3 %.

Frazioni a P. E. superiore a 132°.

Sono state riunite le frazioni provenienti dal prodotto A) e da quello B).

E' stata effettuata una prima distillazione con colonna rettificante a piatti (fig. 2). Questa colonna che era risultata efficacissima per liquidi bollenti sotto i 110° si è dimostrata qui meno efficace e non ha portato ad una separazione netta.

E' stata effettuata una seconda rettifica con colonna cilindrica riempita di anelli sul tipo delle colonne industriali Raschig. Data la piccola quantità di liquidi di ogni frazione si è usato un sistema di distillazione con alimentazione continua ad un livello corrispondente ad un terzo dell'altezza della colonna stessa. L'alimentazione era fatta in modo continuo introducendo in ogni dato istante quella frazione che nella pirma distillazione era distillata alla temperatura segnata al livello di alimentazione.

Il diagramma della fig. 6 rappresenta le curve di distillazione. Sono stàte esaminate le frazioni principali, le cui percentuali, riferite alla quantità totale di alcooli primari delle frazioni 132°-180°, sono indicate per ogni frazione tra parentesi. I risultati ottenuti sono i seguenti:

Frazione 128°-132° (15 %). E' costituita principalmente da β metilbutanolo, già identificato precedentemente. Potrebbe contenere l'alcool isoamilico, la cui identificazione in presenza di notevoli quantità di β metilbutanolo presenta difficoltà e potrebbe solo esser fatta per cristallizzazione frazionata degli eteri.

Frazione 138°-141° (1,6 %). Ridistillata in colonna di Cooper e Fasce (13) passa per il 55 % tra 136°-138°. Il distillato risulta essere alcool amilico normale: P. F. dell'etere 2-mono-3-nitroftalico 133°. (P. F. del 2-mono-3-nitroftalato di amile 133°-134°). La miscela di detto con l'etere dell'alcool amilico ha P. F. 133°,5.

La frazione 142°-143°,5 (3,3 %) ridistilla solo per il 40 % tra 140°-143° passando la massima parte tra 136°-140°. Potrebbe contenere il 2-3 dimetilbutanolo, ma tale alcool non si è ancora potuto identificare con sicurezza. Il punto di fusione dell'etere 2-mono-3-nitroftalico risulta 140°.

Frazione 146°,5-148° (17,3 %). Ridistilla quasi completamente tra le stesse temperature. E' prevalentemente costi-

(13) C. M. Cooper e E. V. Fasce, *Ind. Eng. Chem.* *20*, 420 (1928).

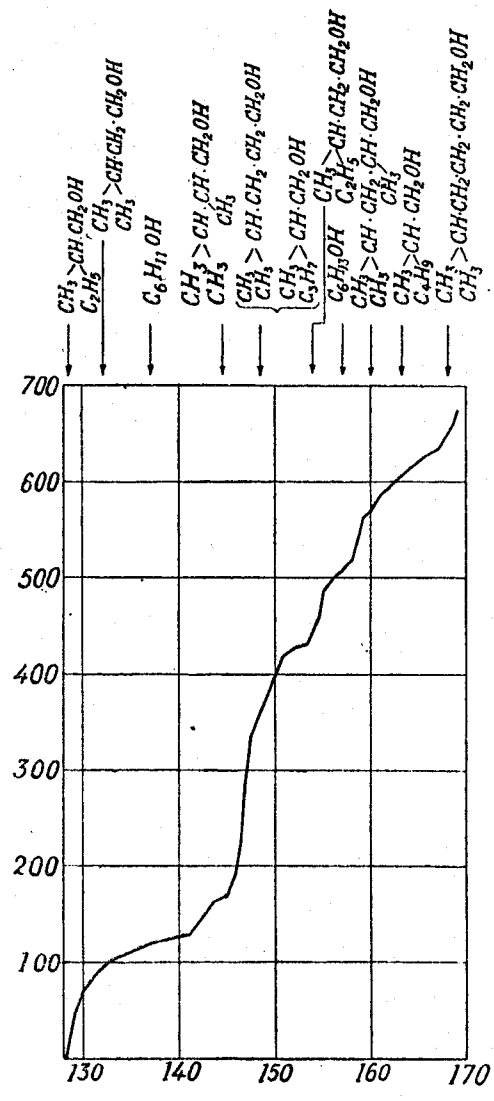


Fig. 6 - Curva di distillazione della frazione degli alcooli 130-180°.

tuita da β metilpentanolo. P. F. del 2-mono-3-nitroftalato 139°. (P. F. del 2-mono-3-nitroftalato del β metilpentanolo 141° secondo MORGAN). Noi abbiamo per verifica preparato del β metilpentanolo secondo il metodo di GUERBERT (14) per reazione dell'alcool propilico con propilato sodico. Il P. F. dell'etere 2-mono-3-nitroftalico è risultato 137°-138°. La miscela di questo con l'etere dell'alcool ottenuto dalla frazione considerata fonde a 137°,5.

La frazione 148°-151° (10,7 %) ridistilla pel 60 % circa tra

(14) M. GUEBERT, *Compt. rend.* *133*, 1220-22 (1901).

146°-147°,5. Il suo etere 2-mono-3-nitroftalico ci dà lo stesso punto di fusione (139°) della frazione precedente.

Frazione 153°,5-155° (7,6 %). Ridistilla per il 61 % tra 149° e 151°. L'etere nitroftalico che ha un P. F. di 137°, farebbe supporre che questa frazione contenga ancora notevole quantità di β metilpentanolo.

Frazione 156°-159° (9,4 %). Ridistilla per il 60% tra 154° e 155°, il restante distilla per la massima parte tra 155°-158° Potrebbe forse contenere dell'alcool n.esilico in cui p. e. è 157°. La presenza di tale alcool non si è potuta però confermare perchè l'etere 2-mono-3-nitroftalico della frazione 155°-158° fonde a 130° (il P. F. dell'etere dell'alcool esilico normale è 123°) ed il P. F. della miscela risulta notevolmente abbassato (105°).

Frazione 162°-165°,5 (4,3 %). E' costituita da β metil-n.esanolo. La frazione ridistillata tra 160°-161° dà un P. F. dell'etere 2-mono-3-nitroftalico di 134°. (P. F. dell'etere del β metilesanolo 131°-132°).

Frazione 167°-168° (4,4 %). Ridistilla per il 54 % tra 162° e 164° ed è costituita ancora da β metilesanolo. Il P. F. dell'etere 2-mono-3-nitroftalico risulta 132°.

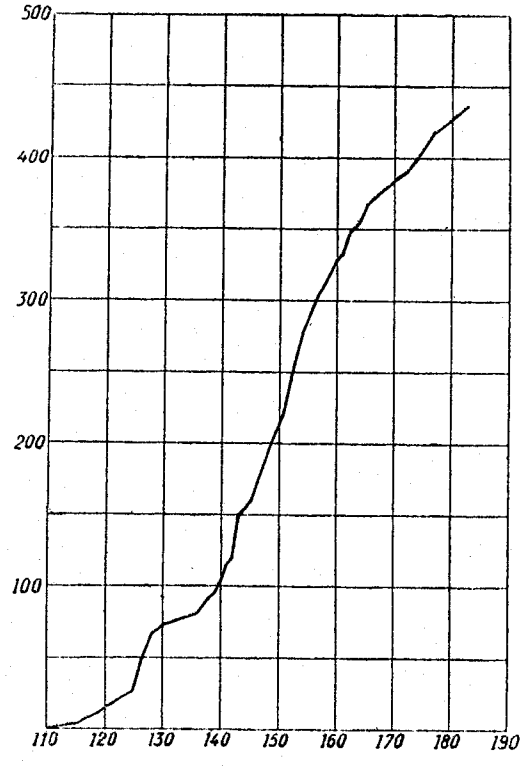


Fig. 7 - Curva di distillazione degli alcooli secondari.

Alcooli secondari e terziari.

Mentre per le frazioni bollenti sotto i 107° i secondari rappresentano una parte molto piccola degli alcooli presenti, ritroviamo invece per le frazioni più alto bollenti percentuali notevoli di prodotti non eterificabili con anidride ftalica.

Per assicurarci che tali frazioni non concengano idrocarburi si è effettuato un trattamento con acido nitrico a 45-50 %. Il residuo del trattamento è risultato completamente solubile in carbonato sodico, dimostrando la assenza di idrocarburi. Data la serie di trattamenti a cui il prodotto greggio è stato sottoposto sino a questo punto le uniche sostanze a funzione diversa dalla alcoolica, che possono essere presenti, sono eventualmente piccole quantità di eteri ossidi e chetoni. Una titolazione di questi ultimi ha dato per la frazione bollente tra 140°-150° solo una percentuale di chetoni minore del 0,4 %, quindi trascurabile per le successive ricerche.

Si è effettuata una prima distillazione degli alcooli secondari in colonna a piatti che è stata terminata con una colonna a piatti ed anelli. In seguito si è effettuata una seconda distillazione in colonna ad anelli ad alimentazione continua e due serie di ulteriori rettificazioni sulle singole frazioni.

Nel diagramma della fig. 7 è rappresentata la curva di distillazione che comprende i risultati dell'ultima rettifica.

L'identificazione dei singoli alcooli risulta piuttosto laboriosa perchè si sono dovuti preparare, per controllo dei punti di fusione degli eteri, numerosi alcooli secondari per via sintetica. Riferiremo su di essa prossimamente.

Dai risultati ottenuti sembrano confermati gli alcooli metilisopropilcarbinolo (p. e. 128°) ed uno o entrambi gli alcooli plopilisopropilcarbinolo (p. e. 141°) e diisopropilcarbinolo (p. e. 140°).

Gli alcooli terziari possono essere presenti soltanto in quantità estremamente piccole. Non si è potuto isolarne nessuno allo stato puro. Qualitativamente si sono avute prontamente col reattivo di DENIGES le reazioni del butilico terziario sulla frazione degli alcooli 79°-82° ed in quella degli acetati 75°-78° e 78°-87°.

Quest'ultime potrebbero contenere del butilico terziario non acetilato. Anche nella frazione 100°-102° si è avuta la reazione dell'amilico terziario.

Costituzione e proporzioni relative degli alcooli nei prodotti di sintesi.

I metodi di separazione e di identificazione precedentemente descritti hanno permesso così di stabilire la presenza dei seguenti alcooli nei prodotti esaminati:

Alcooli normali: metilico, etilico, propilico, butilico, amilico.

Alcooli a catena ramificata: isobutilico, β metilbutanolo, β metilpentanolo, β metilesanolo (γ metilpentanolo, isoamilico, 2-3 dimetilbutanolo).

Alcooli secondari: isopropilico (etilisopropilcarbinolo, diisopropilcarbinolo, propilisopropilcarbinolo).

Alcooli terziari: (butilico e amilico terziari).

Sono indicati tra parentesi gli alcooli la cui presenza è stata osservata qualitativamente, ma che non sono stati isolati allo stato puro. Gli altri sono stati tutti sicuramente confermati.

Come percentuali relative risulta massima, dopo il metilico, quella dell'isobutilico, e seguono il propilico n., il β metilbutanolo, l'etilico, l'isopropilico, il butilico n., il β metilpentanolo.

L'isobutilico ed il propilico normale sono gli unici presenti in quantità rilevante, l'isobutilico da solo rappresenta circa il 50 % degli alcooli superiori al metilico ed insieme tra isobutilico e propilico raggiungono il 65 % circa.

Le proporzioni relative degli alcooli superiori al metilico (riferite alla quantità totale di alcooli escluso il metilico), sono le seguenti:

Percentuali relative in volume di alcooli superiori al metilico

	Prodotto A)	Prodotto B)
Etilico	4,16	3,33
Propilico	11,59	13,12
Isopropilico	3,69	2,62
Butilico	1,99	1,78
Isobutilico	46,65	51,37
β metilbutanolo	4,79	4,93
Alcooli a p. e. < 107° non identificati	4,25	3,61
Alcooli primari a p. e > 132°	6,30	8,73
Alcooli secondari e prodotti non eterificabili con anidride ftalica a p. e. > 107°,5 e < 180°	8,80	7,25
Alcooli a p. e. > 180°	7,78	4,26

Mentre nel prodotto B) la quantità di alcooli superiori era risultata notevolmente superiore a quella del prodotto A) e più che doppia a causa della maggiore quantità di metallo alcalino nel catalizzatore e del minore rapporto volumetrico tra gas circolanti e volume catalitico, le proporzioni relative degli alcooli superiori e la costituzione di essi risultano pochissimo variate. E' presumibile che usando catalizzatori ancora più ricchi in metalli alcalini si possano ottenere anche su scala industriale ancora maggiori proporzioni di alcooli superiori rispetto al metilico, come è stato già osservato in prove di laboratorio.

Tra gli alcooli ramificati sono presenti, come era già stato rilevato da MORGAN (15) e prima ancora da MITTASCH (16), in quantità di gran lunga maggiore quelli contenenti il gruppo metilico in posizione β. Sono stati identificati infatti gli alcooli isobutilico, β metilbutanolo, β metilpentanolo e β metilesanolo. Alcuni di essi sono presenti in quantità molto rilevanti.

In quantità piccolissima sembrano presenti gli alcooli terziari. Solo qualitativamente si è osservata la presenza di butilico ed amilico terziari, che potrebbero anche essersi formati in reazioni successive di isomerizzazione di alcooli secondari o primari.

E' da osservare che tra gli alcooli da noi riscontrati l'etilico, l'isopropidico, il propilico n., l'isobutilico, il β metilbutanolo, l'amilico n. ed il β metilpentanolo sono stati pure identificati da G. T. MORGAN (loc. cit.), il propilico n., l'isobutilico, il β metilbutanolo, il β metilpentanolo, l'isopropilico, l'etilisopropilcarbinolo ed il diisopropilcarbinolo furono già osservati da GRAVES (loc. cit.).

Non erano stati prima di ora riscontrati nei prodotti ottenuti per sintesi il butilico n., il β metil esanolo, il butilico e l'amilico terziari.

Riassunto.

Sono stati esaminati i prodotti ottenuti in prove, eseguite su scala industriale, di sintesi sotto pressione di alcooli superiori al metilico, usando catalizzatori costituiti da ossido di zinco, e da acetato potassico. I prodotti greggi sono costituiti prevalentemente

(15) G. T. MORGAN, *loc. cit.*
(16) A. MITTASCH, *Ber.* *59*, 13 (1926).

da miscele di alcool metilico ed alcooli superiori al metilico, contengono solo 0,9-1,1 % circa di aldeidi e chetoni, 0,02-0,5 % di idrocarburi, 1,4-2,4 % di acidi liberi ed il 2,5-2,6 % di eteri.

Variando la percentuale di potassio nel catalizzatore varia il rapporto tra alcool metilico ed alcooli superiori nel senso di un aumento di questi ultimi e di una diminuzione del metilico per un aumento della percentuale del metallo alcalino.

Le proporzioni relative degli alcooli superiori al metilico non subiscono però variazioni notevoli variando la percentuale di ossido di potassio nel catalizzatore dal 14 al 9 %.

Tra gli alcooli superiori primari sono stati identificati con sicurezza gli alcooli seguenti, che vengono riportati nell'ordine decrescente delle percentuali relative: isobutilico (51,3-46,6 %), propilico n. (13,1-11,6), β metilbutanolo (4,9-4,8), etilico (3,3-4,2), isopropilico (2,6-3,7), β metilpentanolo (2,5), butilico n. (1,8-2,0), amilico n. (0,4), β metilesanolo (1,6).

In quantità molto piccole sembrerebbero inoltre presenti gli alcooli: γ metilpentanolo, isoamilico, 2-3 dimetilbutanolo, etilisopropilcarbinolo, diisopropilcarbinolo, propilisopropilcarbinolo, butilico ed amilico terziari.

Gli alcooli primari rappresentano 94,7-98,4 % della quantità totale degli alcooli (il 87,5-90,1 % dei superiori escluso il metilico).

Tra gli alcooli a catena normale prevalgono quelli a numero dispari di atomi di carbonio; tra quelli a catena ramificata prevalgono quelli contenenti il gruppo metilico in posizione β rispetto all'ossidrile.

Istituto di Chimica generale del R. Politecnico di Milano, aprile 1932-X.

G. NATTA e R. RIGAMONTI