

5

GIULIO NATTA

**ALCUNI
NUOVI PROCEDIMENTI
DI SINTESI DI ALCOLI
MONO- E POLIVALENTI**

Estratto dalla Rivista "La Chimica e l'Industria,,
ANNO XXIV - NOVEMBRE 1942-XXI - pag. 389

MILANO
VIA S. PAOLO 10

GIULIO NATTA: Alcuni nuovi procedimenti di sintesi di alcoli mono- e polivalenti (*).

L' A. riassume alcuni nuovi procedimenti di sintesi esponendo in modo particolare quelli che sono stati studiati presso l'Istituto di Chimica Industriale del R. Politecnico di Milano. Riferisce su alcuni nuovi risultati industriali da lui ottenuti nel campo della sintesi del metanolo e degli alcoli superiori dal gas d'acqua, accennando ad un nuovo impianto industriale che produce alcoli usando materie prime provenienti dal regno minerale: anidride carbonica, sottoprodotto della fabbricazione del nitrato di calcio dal calcare, ed idrogeno elettrolitico. Riguardo alla produzione del gas d'acqua riassume i risultati da lui ottenuti con gasogeni industriali alimentati con miscele di ossigeno e anidride carbonica, che forniscono rendimenti termici elevatissimi.

L' A. accenna poi ad una nuova sintesi, la metossosintesi od ossosintesi (ted. Oxosynthese) realizzata recentemente in Germania, di cui ha studiato una nuova applicazione industriale in Italia. Questa nuovissima sintesi permette di ottenere con rese elevate le aldeidi od i corrispondenti alcoli per somma di ossido di carbonio ed idrogeno alle olefine, sebbene essa risulti termodinamicamente meno facile della semplice idrogenazione del doppio legame.

L' A. riassume poi alcuni metodi sintetici di produzione di alcoli polivalenti. Accenna ai metodi di condensazione delle diverse aldeidi con formaldeide, alle pregevoli caratteristiche del metriolo o pentagli-

(*) Conferenza tenuta in Milano alla Sezione Lombarda della Associazione Italiana di Chimica il 5 febbraio 1942.XX.

cerina, che è stata prodotta industrialmente in Italia prima che in ogni altro paese, e che contiene tre gruppi ossidrilici tutti primari. Riferisce poi su dei lavori effettuati con alcuni suoi collaboratori sulla idrogenazione degli idrati di carbonio, che permettono di ottenere con rese variabili, a seconda del catalizzatore, glicerina e glicole propilenico oppure anche metilglicerina e glicole etilenico.

L'industria chimica organica sta attraversando oggi un periodo tra i più interessanti. Soprattutto nel campo delle sostanze alifatiche si sono ora create le condizioni per il sorgere e l'affrancarsi di nuove importantissime sintesi.

Come la guerra del 1914 ha creato l'industria dell'azoto e dei fertilizzanti sintetici, l'attuale sta creando quella delle grandi sintesi organiche alifatiche. Basti accennare ai carburanti, ai lubrificanti, agli alti polimeri, alla gomma sintetica, ecc.

L'industria delle sintesi organiche non si limita, come in passato, ai prodotti di alto valore, che consentivano costosi metodi di preparazione, va oggi oltre il campo degli intermedi, affronta direttamente la fabbricazione di prodotti che una volta erano considerati materie prime e prodotti chiave.

Anche il campo degli alcoli sia mono- che polivalenti è stato oggetto di numerosi nuovi processi di sintesi, che interessano non soltanto per l'applicazione diretta degli alcoli, ma principalmente perchè questi rappresentano degli interessanti intermedi per i diversi rami dell'industria chimica: ad es. quelli delle resine, dei solventi, dei plastificanti, dei detersivi, degli esplosivi, ecc.

Per quanto riguarda il più semplice degli alcoli, il metanolo, ho poco da aggiungere a quanto ho avuto più volte occasione di comunicare anche in questa stessa sede (1) e mi limito soltanto ad accennare all'impiego di nuove materie prime.

Sintesi del metanolo dall'anidride carbonica dei calcari.

Un fatto nuovo, interessante non solo come curiosità, riguarda un impianto che ho messo in marcia in un paese del-

(1) *Giorn. chim. ind. e appl.*, 12, 13 (1930); 12, 169 (1930); 13, 173 (1931); 13, 317 (1931); 14, 217 (1932).

« Die Synthese des Methanols und hoherer Alkohole aus Wassergas », *Oester. Chem. Zeitung*, 40, 162 (1937).

La Chimica e l'Industria, 19, 313 (1937); 20, 587 (1938).

« L'industria dell'alcool metilico e della formaldeide » - Dal vol. « *La Chimica in Italia* » edito in occasione del X Congresso Intern. di Chimica in Roma (1938).

l'Europa Centrale poco prima dell'inizio della guerra, che ha la caratteristica che il metanolo viene prodotto da materie prime appartenenti al regno minerale. Infatti il carbonio, che entra a far parte della molecola dell'alcole, proviene in tale impianto dall'anidride carbonica dei calcari. E' un sottoprodotto della fabbricazione del nitrato di calcio da carbonato di calcio ed acido nitrico.

Impiegare anidride carbonica, come materia prima per sintesi organiche, può a prima vista sembrare un controsenso dal punto di vista energetico, come di chi volesse per via chimica estrarre il carbonio dal fumo dei camini. Eppure condizioni locali particolarissime (ad es. notevole disponibilità di energia) e la grande semplificazione dell'impianto, hanno consentito di produrre metanolo sintetico ad alta purezza e ad un prezzo di costo forse inferiore a quello di altri impianti che gasificano del carbone.

La sintesi del metanolo da CO_2 e H_2 è meno esotermica di quella da ossido di carbonio; 14.000 calorie, invece di 24.000. Se questo è un inconveniente da certi punti di vista termici, ad es. per la maggiore difficoltà per una marcia in autoreazione dei forni di catalisi, è d'altra parte un vantaggio, perchè il sistema diventa più stabile alle variazioni di temperatura e permette di impiegare più alte pressioni senza pericolo che la reazione prenda la mano.

La variazione della costante di equilibrio in funzione della temperatura è infatti minore che nel caso della sintesi dall'ossido di carbonio, come risulta dai dati già da me calcolati in una precedente pubblicazione (2). In pratica, siccome i catalizzatori per la sintesi del metanolo sono anche degli attivi catalizzatori per la conversione del gas d'acqua, si ha sempre a che fare con le altre reazioni concatenate, ed i gas di circolazione degli impianti di catalisi contengono anidride carbo-

(2) La costante di equilibrio della reazione di sintesi del metanolo da CO_2 e H_2 risulta

$$Kp = \frac{P_{CO_2} \cdot P^3_{H_2}}{P_{CH_3OH} \cdot P_{H_2O}}$$

$$= - \frac{1544}{T} + 9,330 \lg T - 2,687 \cdot 10^{-3} T - 5,46 \cdot 10^{-5} T^2 - 16,391$$

mentre quella della sintesi da CO e H_2 risulta:

$$Kp = \frac{P_{CO} \cdot P^3_{H_2}}{P_{CH_3OH}} = - \frac{3734}{T} + 9,1293 \lg T - 0,00308 T - 13,412$$

G. NATTA: « Hochdruckverfahren fuer den Flussbetrieb ». Der Chemie Ingenieur. Vol. III, pag. 4. Akademische Verlagsgesellschaft - Leipzig.

nica, ossido di carbonio ed idrogeno in rapporti variabili a seconda dei casi, che tendono però a stabilizzarsi su valori costanti, qualora si mantengano invariate le condizioni di esercizio.

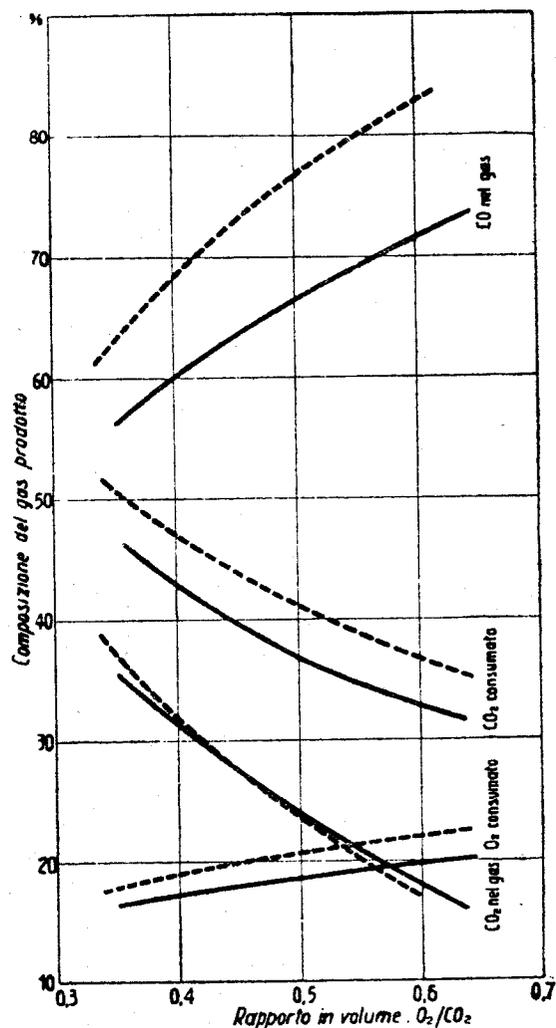
La necessità di depurare l'anidride carbonica, proveniente dall'attacco dei calcari, dai vapori nitrosi che la accompagnano, mediante un sistema semplice e non costoso, ci ha indotti a far passare l'anidride carbonica su carbone rovente mista a poco ossigeno, necessario per compensare i disperdimenti termici dell'impianto con la esotermicità della produzione di ossido di carbonio per parziale combustione del carbone. Contemporaneamente alla dissociazione degli ossidi di azoto una parte del CO_2 si riduce ad ossido di carbonio.

Il funzionamento di questa specie di gasogeno a CO_2 ed ossigeno è particolarmente interessante. Ciò che sorprende nel calcolo delle rese è l'elevato rendimento termico del procedimento, leggermente più alto di quello di un gasogeno ad ossigeno e vapore acqueo. Si sono ottenute delle rese che raggiungono il 92%, mentre con gasogeni ad ossigeno e vapore si può arrivare soltanto a rese del 88-89%, con carboni molto reattivi, mentre con coke metallurgico si hanno rese solo del 86-88%. Ciò è dovuto alla maggiore reattività del CO_2 rispetto al vapore acqueo. Nei gasogeni a vapore ed ossigeno quasi metà del vapore acqueo passa inalterato attraverso il letto di combustibile ed asporta calore riscaldandosi a spese delle reazioni esotermiche. Nella gasificazione con anidride carbonica si può arrivare a gas con contenuti finali di CO_2 e di $(CO + H_2)$ eguali che con la gasificazione a vapore, con la differenza che i gas uscenti dal gasogeno non sono diluiti dall'eccesso di vapore. Ciò spiega il più elevato rendimento termico.

Il consumo di carbonio ed ossigeno per m^3 di $(CO + H_2)$ non è però inferiore di quanto si ottiene con i gasogeni a vapore malgrado il migliorato rendimento termico, perchè il potere calorifico inferiore dell'ossido di carbonio è del 17% superiore a quello dell'idrogeno.

Notevolmente superiore risulta il rendimento termico *globale*, calcolato tenendo conto del contenuto termico del vapore impiegato nella gasificazione. Il rendimento di un gasogeno a vapore ed ossigeno è in tal caso solo del 75-80% in confronto del 90-91% del gasogeno a CO_2 ed ossigeno.

La composizione del gas ottenuta in funzione del rapporto O_2/CO_2 è data dal diagramma qui riportato. La curva inferiore si riferisce ad un combustibile contenente 8% di materie volatili, quella superiore ad un combustibile esente di materie volatili.



Dati relativi al consumo di CO_2 e O_2 in m^3 per 100 m^3 di gas prodotto ed alla composizione di questo nella gasificazione con CO_2 e O_2 di un carbone contenente 8% di materie volatili (linea piena) e corrispondenti dati per un carbone esente da materie volatili (linea tratteggiata).

La maggiore reattività del CO_2 può consentire per la gasificazione l'impiego di miscele di O_2 e CO_2 che contengono anche il 60-65% in volume di O_2 , senza che si raggiungano temperature pericolose per il regime delle scorie, mentre con la gasificazione con vapore non si può superare in genere un rapporto di 0,35 m^3 di O_2 per kg di vapore, che corrisponde ad una percentuale in volume del 28%.

TABELLA 1
Rendimento termico della gasificazione ad O_2

	P.C.I. gas P.C.I. carbone	P.C.I. gas P.C.I. carbone + + Entalpia vapore add.
Gasificazione con O_2 e vapore		
Coke da gas	0,87-0,89%	78-82%
Coke metallurgico	0,85-0,88%	75-80%
Gasificazione con O_2 e CO_2	0,89-0,92%	0,89-0,92%

La gasificazione a CO_2 potrebbe diventare interessante qualora si disponesse di CO_2 gratuito sottoprodotto di altre lavorazioni o della depurazione stessa di gas, anche in certi casi speciali, ad es. nella gasificazione con ossigeno di ligniti torbose xiloidi umide (3), per le quali un guadagno del 10-15% nel rendimento termico totale del processo può risultare di fondamentale importanza, perchè una produzione di gas più secchi può facilitare l'essiccamento della lignite nel gasogeno stesso.

Per quanto riguarda il consumo di carbone per kg di metanolo, nell'impianto sopra indicato, esso si riduce a circa 0,3 kg/kg con un consumo di circa 1,8 m³ di idrogeno elettrolitico. Nel caso che si gasifichi il carbone con ossigeno e vapore e si impieghi pure idrogeno elettrolitico (1,4 m³), il consumo di coke è di circa 0,6 kg, ma sale ad almeno 1,5 kg quando l'idrogeno venga prodotto dallo stesso gas per conversione.

Dalla stessa materia prima ho anche effettuato nello stesso impianto industriale la sintesi di alcoli superiori al metilico, e particolarmente di alcoli isobutilico e n.propilico. L'alcole isobutilico presenta oggi particolare interesse perchè può venire impiegato come materia prima anche per la fabbricazione di isobutilene e dei suoi derivati di polimerizzazione: l'isottano e l'oppanolo.

E' interessante osservare che da gas d'acqua si ottengono per sintesi in prevalenza alcoli primari normali o ramificati, mentre, con altri processi di sintesi, ad es. per idratazione delle olefine, si ottengono alcoli secondari o terziari.

Dal punto di vista termodinamico i più stabili sono gli alcoli secondari ed essi si formano sempre in prevalenza quando il meccanismo della sintesi può consentire la formazione di entrambi. Nella sintesi dal gas d'acqua si formano invece in prevalenza i primari, perchè il meccanismo della loro formazione si basa sulla somma di CO ad alcoli inferiori con produzione di acidi che vengono ridotti dall'idrogeno (4). Per riduzione di acidi si formano solo alcoli primari. Le eventuali successive reazioni di isomerizzazione sono troppo lente.

Sintesi di alcoli primari da olefine, ossido di carbonio ed idrogeno.

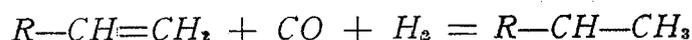
Mentre gli alcoli a 3, 4, 5 atomi di carbonio presentano interesse come solventi o come materie prime per la fabbricazione di eteri o di aldeidi, da cui si ottengono altri prodotti di sintesi, un particolare interesse presentano gli alcoli primari a molto elevato numero di atomi di carbonio.

(3) G. NATTA: *Brev. Ital.* N. 356468 (3.11.1937.XVI).

(4) G. NATTA, *Oester. Chem. Zeit.*, 40, 162 (1937).

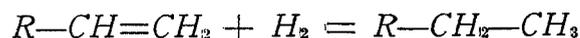
Da un decennio si è iniziata in Europa la produzione di tali alcoli per idrogenazione degli acidi grassi naturali. Da appena tre anni è stato trovato per merito del dott. ROELEN della RUHR-CHEMIE un altro nuovo procedimento di forse maggior interesse (5). Tale procedimento si basa su una nuova reazione che i tedeschi chiamano « Oxo-Synthese ». Nel nostro laboratorio abbiamo utilizzato tale reazione in alcune ricerche ed una applicazione da noi proposta a tale sintesi verrà iniziata in Italia su scala industriale. Per varie ragioni non posso entrare in particolari su questo campo e mi limito ad accennare solo a quanto si può ritrovare pubblicato sui brevetti ed a nostre considerazioni di carattere termodinamico.

La reazione primaria è la seguente:



CHO

Reazione apparentemente trimolecolare alla quale corrisponde un calore di reazione di 23.000 cal. ed una energia libera in condizioni normali di — 11.000 cal. Una tale reazione dovrebbe sembrare termodinamicamente molto meno favorita delle reazioni di saturazione del doppio legame:



a cui corrisponde una energia libera di oltre — 20.000 cal. ed una tonalità termica di 31.000 cal. Nella tabella 2 vediamo indicate le energie libere che entrano in gioco in questa reazione e quelle ben maggiori delle reazioni di semplice idrogenazione, che si riesce cionondimeno ad evitare. Inoltre entrano in gioco le alte pressioni che influiscono sulla affinità attuale, che assume, per reazioni che avvengono con contrazione di volume, valori molto più alti della affinità normale; e compare poi con la sua azione selettiva a compiere miracoli il catalizzatore.

TABELLA 2

Energia libera delle reazioni:

A) Idrogenazione delle olefine a paraffine

B) Reazione delle olefine con CO e H₂ con produzione di aldeidi

	A		B		
	prodotto ottenuto	ΔF°(298°)	ΔF°(400°)	prodotto ottenuto	ΔF°(298°)
Etilene	etano	—22.608	—20.151	propionaldeide	—11.100
Propilene	propano	—20.040	—	isobutirraldeide	—15.090

(5) RUHR-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, *Brev. Franc.* N. 860.289 (18.9.1939).

Più ci si occupa di catalisi organica più si resta meravigliati dell'azione quasi miracolosa di certi catalizzatori. Per la chimica organica il catalizzatore non è soltanto qualcosa che aumenta genericamente la velocità di reazione; esso può consentire in molti casi, per la sua azione selettiva, di indirizzare la reazione solo o prevalentemente in un determinato senso, a scapito di altre reazioni, anche se termodinamicamente più favorite.

Per la metosso-sintesi la selettività del catalizzatore è tale da permettere alla reazione di aver luogo nel senso voluto e di giungere rapidamente a condizioni vicine a quelle di equilibrio. Spostando il prodotto di reazione si può arrivare ad una resa quasi quantitativa. Unico pericolo che si presenta, qualora si operi con molecole organiche troppo piccole e quindi più reattive, è che i prodotti della reazione, le aldeidi, reagiscono ulteriormente con idrogeno o tra di loro con produzione di alcoli e di prodotti di polimerizzazione.

Come prodotto iniziale della sintesi si ha un aldeide che solo nel caso dell'etilene risulta a catena normale. Si ottiene infatti in questo caso aldeide propionica ed abbiamo così un nuovo semplice metodo per preparare composti aventi una catena di 3 atomi di carbonio. In tutti gli altri casi, impiegando olefine con 3 o più atomi di carbonio, si ottiene come prodotto della reazione un aldeide ramificata. Nel caso di alfa-olefine si ottiene un aldeide, avente un numero di atomi di carbonio di una unità superiore a quello delle olefine di partenza, contenente un gruppo metilico legato in posizione beta. Tra queste aldeidi presentano particolare interesse le più basse e le più alte. Le più basse perchè possono dare, per condensazione con aldeide formica, dei polialcoli; le più alte perchè possono essere ossidate ad acidi grassi o ridotte ad alcoli ad alto peso molecolare.

Ne risulta così un nuovo metodo per la preparazione di prodotti sintetici di elevata azione detersiva che non richiedono l'impiego, come materia prima di partenza, dei grassi naturali. Naturalmente è possibile ottenere i prodotti detersivi a lunga catena di atomi di carbonio solo nel caso che si parta da olefine pure a lungo numero di atomi di carbonio. Durante la sintesi aumenta di una unità il numero di atomi di carbonio, ma la lunghezza della catena rimane inalterata.

Come materia prima per questa nuova sintesi si prestano egregiamente gli idrocarburi più elevati, ottenuti per sintesi col processo FISCHER applicato dalla RUHR-BENZINE. Infatti il prodotto greggio così ottenuto è costituito da circa 2/3 di olefine e per adatta distillazione è possibile separare delle fra-

zioni costituite prevalentemente da idrocarburi con 12-18 atomi di carbonio.

La metosso-sintesi risulta particolarmente facile con olefine ad elevato numero di atomi di carbonio, in quanto si evitano praticamente in modo completo le reazioni di condensazione delle aldeidi tra di loro. Invece le aldeidi più leggere, e quindi più reattive, che si formano impiegando come materia prima le olefine inferiori, danno con facilità prodotti di condensazione aldolica. Per es. nella sintesi dell'aldeide propionica si può formare un aldolo, che si riduce poi ad un glicol (esandiol) o si disidrata a metil-etil-acroleina.

Quello che più sorprende in questa sintesi è la elevatissima velocità di reazione. In prove di laboratorio da noi effettuate a pressioni di 200 atm con circolazione di una miscela olefina-ossido di carbonio-idrogeno, nel caso che si arresti l'alimentazione, si è osservata una diminuzione della pressione totale della fase gassosa da 200 atm a 100 atm in pochi minuti. Al di sotto di 100 atm la reazione procede molto lentamente e ciò non si può attribuire solo alla apparente trimolecolarità della reazione, la cui velocità dovrebbe risultare enormemente influenzata dalle elevate pressioni.

Un esame termodinamico della reazione ha permesso di stabilire che, alla temperatura ed alle pressioni nelle quali si opera, la reazione risulta corrispondere ad un equilibrio, nel quale la concentrazione relativa del prodotto della reazione risulta fortemente influenzata dalla pressione degli altri componenti del sistema.

Quello che può apparire strano, è, come una reazione, così semplice e che può essere realizzata in condizioni relativamente blande di temperatura e di pressione, non sia stata trovata prima d'ora. La ragione è dovuta probabilmente al fatto che nessuno prevedeva che una reazione di questo genere potesse avvenire a temperature molto basse. D'altra parte a temperature più elevate l'equilibrio risulta spostato in modo sfavorevole e prevalgono reazioni termodinamicamente più probabili. Anche qui il segreto del successo è dovuto all'impiego di catalizzatori di straordinaria attività e selettività. E' interessante il fatto che i chimici della RUHR-CHEMIE sono giunti alla scoperta della reazione esaminando certi disturbi che avevano nella sintesi degli idrocarburi e dei quali non sapevano, in un primo tempo, stabilire la causa.

Produzione sintetica di alcoli polivalenti.

Il procedimento di preparazione delle aldeidi, sopra descritto, ci offre la possibilità di produrre per via sintetica una larga serie di alcoli polivalenti. Sono a tutti note le reazioni di

condensazione delle aldeidi con la formaldeide. I prodotti di condensazione dell'acetaldeide e della propionaldeide con formaldeide sono oggi fabbricati su larga scala e costituiscono rispettivamente un alcole tetravalente (la pentaeritrite) ed un alcole trivalente (il metriolo o pentaglicerina). Da aldeide butirrica, da valerianica, ecc. si ottengono degli alcoli trivalenti il cui interesse appare però inferiore a quello dei precedenti prodotti. I loro eteri nitrici presentano una temperatura di fusione troppo vicina alla temperatura ordinaria.

Appare interessante un confronto tra i diversi alcoli polivalenti ottenibili dall'etilene con l'impiego dei vecchi e del nuovo procedimento. È nota l'importanza del diglicole etilenico quale materia prima per la fabbricazione di eteri nitrici. Il diglicole viene ottenuto per ossidazione e idratazione dell'etilene. Il metriolo può essere pure ottenuto dall'etilene attraverso la metossosintesi.

Vediamo ora, nel caso che si disponga di quantità limitata di etilene, quale dei procedimenti presenti maggiori rese. Indubbiamente il secondo, perchè da 1 m³ di etilene è possibile ottenere praticamente oltre 2 kg di metriolo e quasi 4 kg del suo etere nitrico. Nel caso che l'etilene venga trasformato in diglicol le rese si riducono rispettivamente a meno di un kg di diglicole ed a 1,5 kg del suo etere nitrico per kg di etilene. I consumi teorici di materie prime sono indicati nella tabella 3.

TABELLA 3

Consumo teorico di materie prime
per produrre 1 kg di eteri nitrici di:

	diglicole	pentaglicerina (metriolo)
Etilene	0,29 kg	0,11 kg
Cloro	0,73 »	— »
Aldeide formica	—	0,36 »
Gas d'acqua	—	0,12 »

Ho già accennato alla sintesi del glicole etilenico e del diglicole da etilene, largamente applicata in America ed in Europa. La produzione dei glicoli dalle olefine è una reazione da lungo tempo nota e presenta l'unico inconveniente di richiedere elevati consumi di cloro, circa 1,5 kg per kg di diglicole etilenico.

La ossidazione catalitica dell'etilene con aria con formazione di ossido di etilene e la sua successiva idrolisi a glicole è certamente una reazione più affascinante; essa però non consente, allo stato attuale degli studi, di ottenere rese superiori al 50%. Se ulteriori ricerche dovessero consentire di aumen-

tare al 60% la resa del procedimento, esso soppianderà certamente tutti i procedimenti di clorurazione e saponificazione dell'etilene.

Altri processi di produzione di alcoli polivalenti.

Mentre siamo in tema di alcoli polivalenti vediamo quali altri procedimenti ne consentono la preparazione. Applicazione importante sta per avere in Italia la produzione di glicerina per fermentazione degli zuccheri, ed in particolare del glucosio ottenuto per saccarificazione del legno col procedimento GIOR-DANI-LEONE.

A proposito della glicerina credo interessante accennare ad alcuni risultati che ho ottenuto in lavori effettuati in collaborazione con RIGAMONTI (6) e BEATI (7) sulla idrogenazione degli idrati di carbonio. Tali lavori saranno oggetto di una prossima pubblicazione su questo giornale.

Anche qui il catalizzatore ha una funzione importantissima. Con catalizzatori contenenti rame si riesce ad idrogenare il glucosio e altri zuccheri in modo quasi quantitativo a glicerina e glicole propilenico. Non è possibile però ottenere solo glicerina. Il glicole propilenico la accompagna sempre in quantità circa eguale quando la idrogenazione è condotta per breve tempo e rimane ancora gran parte delle esiti inalterata, ma si eleva a valori molto più alti se si spinge a fondo la idrogenazione. Con catalizzatori invece, costituiti da nichelio ed altri metalli del gruppo, la idrogenazione procede ancora secondo altre vie. Si ottiene non soltanto glicerina e glicol propilenico, ma anche metil-glicerina e glicol etilenico, nonché, per idrogenazione molto prolungata, una certa proporzione di alcoli monovalenti, metilico, etilico, isopropilico, isobutilico.

Tale meccanismo si può spiegare per via termodinamica. La rottura della catena di 6 atomi di carbonio in due di 3 atomi di carbonio, appare per il polialcole termodinamicamente più favorita di quella in due catene a diverso numero di atomi, a differenza di quanto si verifica per l'idrocarburo corrispondente.

Anche qui il catalizzatore compie miracoli. Con rame si riesce ad ottenere la rottura della catena soltanto a metà formando glicerina ed il suo prodotto di idrogenazione successiva: il glicole propilenico, e non si ottiene glicole etilenico. Con nichelio invece avvengono entrambe le reazioni. Il fatto che i prodotti di idrogenazione successiva sono alcoli secondari è in accordo con le previsioni termodinamiche, perchè la

(6) G. NATTA e R. RIGAMONTI, *Brev. Ital.* N. 258123 (23.9.1938).

(7) G. NATTA e E. BEATI, *Brev. Ital.* N. 391406 (13.3.1941).

variazione di energia libera nella riduzione dell'ossidrile primario è di 3000 cal. maggiore di quella di riduzione dell'ossidrile secondario.

Nelle tabelle 4 e 5 sono raccolti alcuni dati termodinamici

TABELLA 4

Energia libera relativa alla rottura della catena C₆ nella idrogenazione

Catene prodotte	Idrocarburi		Polialcoli
	ΔF° (298°)	ΔF° (503°)	ΔF° (298°)
C ₃ + C ₂	— 11240	— 11740	— 4600
C ₄ + C ₂	— 11640	— 11040	— 3800
C ₅ + C ₁	— 13570	— 14170	— 3460

TABELLA 5

Rese pratiche di idrogenazione degli idrati di carbonio

Prodotto idrogenato	Temp.	Durata ore	Catalizz.	Prodotti della idrogenazione					
				esiti e poli- alcoli non distillabili	glicerina	metil glicerina	propilen- glicole	glicole etilénico	alcoli monovalenti
Glucosio	235	3	<i>Cu-Cr</i>	60	19	—	14	—	—
	230	22	»	40	20	—	25	—	—
	250	5	»	36	21	—	29	—	—
	265	5	»	18	13	—	52	—	—
	270	2	»	16	6	—	60	—	—
	270	5	»	7	6	—	71	—	—
Esiti residue dalle precedenti operazioni	270	5	»	23.5	30	—	25	—	—
Amido	250	6	»	55	2	—	30	—	—
Saccarosio	270	5	»	39	23	—	27	—	—
	270	5	»	16	20	—	44	—	—
	270	7	»	7.5	14	—	54	—	—
Glucosio	240	5	<i>Ni-Cu</i>	25-40	18-22	9-11	5-10	9-11	3-5

ed i risultati di alcune nostre prove sperimentali relative all'idrogenazione degli idrati di carbonio.

Un'altra serie interessante di glicoli viene ottenuta attraverso la condensazione aldolica. Il più importante dal punto di vista quantitativo è il glicole butilenico 1-3, del quale verranno prossimamente prodotte in Italia delle quantità molto importanti. Esso viene ottenuto per idrogenazione catalitica dell'aldolo, reazione questa molto delicata, che però oggi si può realizzare con rese elevate. Come tutti sanno, l'aldolo è un prodotto di

condensazione dell'aldeide acetica, che viene prodotta per via sintetica per idratazione dell'acetilene.

Il glicol butilenico è un intermedio importantissimo per la produzione della gomma sintetica butadienica, perchè, per disidratazione catalitica, attraverso una reazione anch'essa molto delicata, fornisce con assai buone rese il butadiene.

Altri glicoli vengono ottenuti come sottoprodotti della sintesi di altre aldeidi per es. dell'aldeide propionica col procedimento della metosso-sintesi, del quale ho già parlato poco fa. L'esandiolo così ottenuto può sostituire la glicerina in alcuni suoi usi.

Un'altra nuova applicazione della condensazione aldolica, realizzata industrialmente dalla DEGUSSA nella condensazione in fase vapore dell'aldeide formica con l'aldeide acetica (8), è stata anche successivamente studiata in Italia dal prof. BACCAREDDA del C.N.R.. Tale reazione, a causa dell'alta temperatura alla quale si opera, porta direttamente alla formazione di acroleina, che risulta il prodotto di disidratazione dell'aldolo che si può pensare si formi come prodotto intermedio instabile. L'acroleina, a causa della contemporanea presenza della funzione aldeidica e del doppio legame, si presta a numerose sintesi, per es. può essere impiegata per la fabbricazione sintetica della glicerina.

La applicazione degli alcoli polivalenti per la fabbricazione di resine alchidiche, che una volta venivano preparate si può dire esclusivamente dalla glicerina, può essere estesa ad altri alcoli polivalenti, per es. alla pentaeritrite ed al metriolo, ottenendosi delle resine sotto molti punti di vista superiori alle resine gliceroftaliche e non soltanto per la produzione di lacche.

Il fatto che i polialcoli ottenuti per condensazione con formaldeide contengono esclusivamente gruppi alcolici primari, impartisce maggior stabilità ai loro eteri: anche gli eteri nitrici seguono la stessa legge ed infatti gli eteri nitrici del diglicole, della pentaeritrite e del metriolo sono più stabili alla saponificazione di quelli della glicerina e della metilglicerina, che contengono gruppi alcolici secondari.

Prima di chiudere questo argomento desidero accennare brevemente agli alcoli esavalenti: sorbite e suoi isomeri, che oggi vengono ottenuti per idrogenazione degli idrati di carbonio.

Alcuni piccoli impianti di idrogenazione della sorbite esistono in Italia, di cui uno, costruito con processo da noi studiato, produce della sorbite che viene utilizzata per la produzione di vitamine (acido ascorbico).

(8) GOLD- UND SILBER-SCHIEDENANSTALT: *Brev. Franc.* 835834 (28.3.1938), 857674 (11.7.1939); I. G. FARBENINDUSTRIE: *Brev. Franc.* 847370 (10.12.1938).

Nostre ricerche in collaborazione del dott. BEATI hanno permesso di ottenere la sorbite anche per idrogenazione diretta dell'amido senza sottoporlo ad una preventiva idrolisi in ambiente acido (9).

L'uso dell'amido come materia prima dovrebbe abbassare notevolmente il prezzo di costo della sorbite, qualora la sua produzione venisse fatta su scala più grande, e potrebbe permettere l'impiego della sorbite anche per scopi meno nobili, per es. in sostituzione della glicerina per la produzione di liquidi non essiccanti e per la preparazione di resine alchidiche, per le quali la sorbite sembra prestarsi assai bene per quanto meno dei polialcoli ottenuti per condensazione delle aldeidi.

Da questo rapido esame del vasto campo degli alcoli mono- e polivalenti risulta più che mai evidente la grande importanza che hanno assunto i processi catalitici nel campo della chimica organica.

Oggi si è in grado, attraverso reazioni di idrogenazione, disidratazione, condensazione, ossidazioni catalitiche, di fabbricare dei prodotti che una volta richiedevano l'impiego di costosi reattivi che andavano perduti.

Questo vantaggio eminente dei processi catalitici ha permesso alla chimica organica sintetica di fare un balzo in avanti verso nuove conquiste e apre davanti a noi un vastissimo campo per future ulteriori realizzazioni.

Istituto di Chimica Industriale del R. Politecnico di Milano.

Giulio NATTA

(9) *loc. cit.* vedi Nota 6.