

49
112

G. NATTA - R. RIGAMONTI - E. BEATI

GLICERINE E GLICOLI DALLA IDROGENAZIONE DEGLI IDRATI DI CARBONIO

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA,,

.....
ANNO XXIV - DICEMBRE 1942-XXI - pag. 419
.....

M I L A N O
VIA S. PAOLO 10

G. NATTA - R. RIGAMONTI - E. BEATI: Glicerine e glicoli dalla idrogenazione degli idrati di carbonio.

La idrogenazione degli idrati di carbonio, pur avendo formato oggetto di numerosi brevetti, non era stata sottoposta sinora ad uno studio sistematico, in particolare dal punto di vista della produzione di glicerina.

L'interesse che presenta oggi il problema di trovare nuovi procedimenti di produzione di polialcoli in generale ed in particolare di glicerina ha indotto gli AA. a raccogliere alcuni dei risultati più significativi ottenuti in una numerosa serie di prove di idrogenazione da loro effettuate su diversi idrati di carbonio.

Tali prove, oltre che rilevare la presenza di nuovi prodotti di idrogenazione precedentemente non identificati, hanno permesso di stabilire il decorso preferito del complesso meccanismo della idrogenazione a seconda del tipo di catalizzatore impiegato e di determinare le condizioni che possono permettere di ottenere rese elevate in glicerina.

Introduzione.

La deficienza di grassi nei paesi europei, ed il fabbisogno di glicerina, per scopi bellici, hanno reso di attualità il problema di ottenere glicerina partendo da materie diverse dai gliceridi.

Particolare interesse presentano i procedimenti che impiegano come materia prima gli idrati di carbonio. Da essi la glicerina può essere ottenuta con due procedimenti diversi: quello biologico e quello catalitico (idrogenazione). Il primo, più semplice, ha già avuto applicazioni pratiche, malgrado le basse rese e le difficoltà incontrate nella purificazione della glicerina di fermentazione. Il secondo presenta maggiori difficoltà tecnologiche, richiede l'impiego di materie prime più pure, una spesa di impianto più rilevante, un controllo accurato del complesso meccanismo della catalisi, ma può fornire in compenso rese notevolmente più alte e, comunque, sottoprodotti di maggior valore.

La letteratura sulla idrogenazione degli idrati di carbonio si limita praticamente ad un certo numero di brevetti che forniscono indicazioni spesso vaghe ed imprecise. Risulta da essi che glucosio, saccarosio e diversi poliosi (amido, destrina, cellulosa ecc.) e loro prodotti di idrolisi sono idrogenabili in soluzione od in sospensione, in presenza di catalizzatori mantenuti

in sospensione per agitazione meccanica ed in presenza di idrogeno a pressione elevata ed a temperature comprese fra 100° e 300°C.

Per idrogenazione si può formare, a seconda del modo con cui si opera, un notevole numero di prodotti diversi; alcoli polivalenti, contenenti da sei a due ossidrili, e loro prodotti di scissione o di idrogenazione più profonda (alcoli monovalenti, idrocarburi). Non è però possibile dal semplice esame della scarsa letteratura sull'argomento rendersi conto dell'importanza pratica che può assumere tale procedimento, nè precisare le condizioni di lavoro per ottenere elevate rese in glicerina.

Per studiare tale possibilità abbiamo intrappreso una ricerca sistematica della idrogenazione degli idrati di carbonio, che ha richiesto oltre due anni di lavoro e diverse centinaia di prove di idrogenazione.

Solo il primo stadio dell'idrogenazione, quello che porta a esiti, può essere effettuato facilmente con rese quantitative con l'impiego di catalizzatori idrogenanti diversi e preferibilmente a base di nichel. Esso è stato oggetto di precedente pubblicazione (1-2).

Prima di descrivere le nostre ricerche sulla seconda fase di idrogenazione, più profonda, quella che porta a formazione di glicerina e di glicoli, riassumiamo brevemente la letteratura esistente sull'argomento.

Lavori precedenti sulla idrogenazione degli idrati di carbonio.

Le prime prove di idrogenazione catalitica degli zuccheri risalgono al 1912 e sono dovute a W. IPATIEFF (3), il quale, operando su glucosio in soluzione alcolica, in presenza di nichel, a 100 atm e 130°C, riduceva il gruppo aldeidico in ossidrilico ottenendo rese quantitative in sorbite. W. E. CAKE (4) ha potuto effettuare la riduzione del glucosio anche a pressione ordinaria in presenza di platino. W. CONNOR, L. W. COWERT e H. ADKINS (5) hanno invece operato sotto pressione in presenza di Ni su farina fossile o di cromito di rame, mentre K. YOSHIKAWA (6), pure sotto pressione e con catalizzatori diversi a base di Ni, ha ottenuto rese diverse in sorbite e mannite. Tali autori hanno tutti operato a temperatura relativamente bassa (inferiore a 200°), temperatura alla quale non può ancora aver luogo una idrogenazione più profonda che porterebbe alla rottura della catena di atomi di carbonio dello zucchero impiegato. Solo nel 1926 appare il primo brevetto della I. G. FARBENINDUSTRIE (7) al quale seguono altri della stessa e della DU PONT DE NEMOURS (8), secondo i quali, operando a temperatura superiore ai 200°, avviene una demolizione della molecola degli zuccheri con produzione prevalente di alcoli polivalenti a tre atomi di carbonio.

In un brevetto del 1929 della I. G. (*brev. franc. 662.874*) si afferma per es. che, oltre agli zuccheri solubili, come il glucosio o il saccarosio, si può sottoporre ad idrogenazione anche poliosi o sostanze che li contengono, come la torba o la segatura di legno. Per questi ultimi occorre però effettuare l'idrolisi con acidi prima della idrogenazione (*brev. franc. 739.951*). Le rese in glicerina sarebbero migliori effettuando idrogenazioni di breve durata ed impiegando come catalizzatore il nichelio, mentre col rame si otterrebbero rese maggiori in glicole propilenico.

La DU PONT sostiene invece che si ottengono rese elevate in glicole propilenico se si impiega un catalizzatore composto di un metallo idrogenante (*Ni*) addizionato di un ossido disidratante (Cu_2O , Al_2O_3 , ThO_2 ecc.) (*brev. U.S.A. 1.963.997*) e che conviene effettuare l'idrogenazione in due tempi, prima a temperatura più bassa ottenendo esiti, e poi a temperatura più alta, eventualmente con altro catalizzatore, ed aggiungendo carbonato di calcio che riduce la concentrazione di ioni idrogeno della soluzione (*brev. U.S.A. 2.004.135*). Si otterrebbero in tal modo rese del 27-37% in glicole e del 28-35% in glicerina.

Infine la ASSOCIATION OF AMERICAN SOAP AND GLYCERIN PRODUCERS afferma che è vantaggioso operare con soluzioni in alcole anidro, per evitare la formazione di prodotti peciosi (*brev. franc. 816.952*) e che come catalizzatore è molto adatto un alluminio di rame (*brev. franc. 825.688*).

Oltre alla letteratura, in genere non sempre attendibile dei brevetti, non si hanno che scarse pubblicazioni sull'argomento.

K. YOSHIKAWA (6) afferma che un catalizzatore misto *Ni-Fe* è più attivo di uno a base di solo nichelio. W. H. ZARTMANN e H. ADKINS (9) hanno identificato come prodotti di idrogenazione: un triossido, ed un tetraossidano ed il 2-4 idrossitetra-idrofurilmetilcarbinolo. Maggiore interesse presenta il lavoro di O. SCHMIDT (10), il quale ha studiato l'idrogenazione di numerosi idrati di carbonio e di alcoli polivalenti: glucosio, zucchero, sorbite, mannite, metilpentite, eritrite, xilite ecc. Egli ha riscontrato che la rottura della catena di atomi di carbonio avviene principalmente in posizione 3-4, cosicchè il glicole propilenico è il prodotto principale, se si parte da alcoli polivalenti tanto a 6 che a 5 od a 4 atomi di carbonio; inoltre ha osservato la formazione di glicole butilenico 2-3, di alcole etilico e metilico. La rottura della catena sarebbe però sempre accompagnata da una eliminazione di almeno un ossidrilico, con formazione di un gruppo CH_2 terminale. SCHMIDT infatti nelle sue

prove non ha ottenuto glicerina. Anche R. WEIDENHAGEN e H. WEGNER (11), in un lavoro apparso recentemente sulla idrogenazione del saccarosio, non riscontrano la formazione di glicerina, ma solo di glicole propilenico e ciò in contrasto con quanto è specificato in alcuni brevetti sopra indicati.

Da questo breve riassunto dei brevetti e della letteratura appare giustificato uno studio ulteriore del problema mediante ricerche sperimentali, soprattutto allo scopo di stabilire la possibilità di condurre la idrogenazione in modo da ottenere elevate rese in glicerina.

Prove di idrogenazione in soluzione alcolica.

Le nostre prime prove di idrogenazione sono state effettuate con una autoclave oscillante (55 oscillazioni di 24° al r'), in acciaio inossidabile (*V2A*), della capacità di due litri, riempita per circa 1/4 del volume con la soluzione da idrogenare, il resto con idrogeno compresso a 140-200 atm. La oscillazione dell'autoclave è necessaria per abbreviare la durata dell'idrogenazione, realizzandosi un più intimo contatto del liquido con il gas, e per impedire la sedimentazione del catalizzatore. Essa inoltre evita surriscaldamenti delle pareti che provocherebbero una caramellizzazione dello zucchero. Il primo stadio della idrogenazione (la formazione della sorbite) avviene in genere rapidamente, durante il tempo occorrente per raggiungere la temperatura di regime.

Riassumiamo qui i risultati più salienti delle numerose prove da noi effettuate (circa 250).

Si è trovato che i catalizzatori più adatti sono quelli contenenti i metalli dell'8° gruppo e quelli del 2° sottogruppo del 1° gruppo (rame, ecc.). Essi possono essere adoperati con o senza promotori o supporto. In soluzione alcolica sono risultati particolarmente vantaggiosi i catalizzatori a base di rame, in soluzione acquosa quelli a base di nichelio. Con questi ultimi, infatti, data la loro notevole attività, si ottiene, in ambiente alcolico, una idrogenazione troppo profonda con formazione di alcoli a basso peso molecolare, mentre con i catalizzatori a base di rame si ottengono facilmente alte rese in alcoli polivalenti.

Come catalizzatori a base di rame abbiamo usato preferibilmente il cromito di rame preparato per decomposizione in autoclave del cromato di rame ed ammonio, attivato dalla presenza di un poco di cromato di bario (1/8 del rame) (12), la cui presenza non ha però notevole importanza.

TABELLA 1 - Prove con catalizzatore « Cromito di rame ».

| Prova N. | Idrato di carbonio | Solvente | Rapporto g. car. idrato/cm ³ solvente | Pressione iniziale in at | Temperatura di regime | Durata in ore | Rese pratiche % rifer. a prodotto secco di partenza | | |
|----------|----------------------------|--------------|--|--------------------------|-----------------------|---------------|---|-----------|---------------------|
| | | | | | | | Sorbite e poliacoli non distillabili | Glicerina | Glicole propilenico |
| 25 | Glucosio « de Haen » | Etanolo 96° | 1:3 | 210 | 250°-255° | 5 | 36 | 21 | 29,5 |
| 28 | » | » 95° | 1:3 | 215 | 260°-271° | 5 | 18 | 13,5 | 52 |
| 9 | » | » 95° | 1:3 | 175 | 250°-260° | 5 | 21,5 | — | 50 |
| 12 | » | » 95° | 1:3 | 200 | 250°-260° | 10 | 10 | 8,5 | 62 |
| 26 | » | » 90° | 1:3 | 185 | 250°-260° | 5 | 40 | 14 | 16,5 |
| 15 | » | » 90° | 1:3 | 190 | 270°-276° | 5 | 28 | 3 | 51 |
| 20 | » | » 88° | 1:1,5 | 205 | 250°-260° | 5 | — | 50 | 29 |
| 21 | » | » 87° | 1:3 | 180 | 250°-260° | 5 | 4 | 17 | 46 |
| 14 | » | » 60° | 1:3 | 190 | 250°-260° | 5 | — | 62 | 20 |
| 60 | » | Metanolo | 1:2 | 200 | 230°-232° | 22 | 40 | 20 | 25 |
| 57 | » | » | 1:2 | 195 | 235°-238° | 3 | 60 | 19 | 14,7 |
| 56 | » | » | 1:2 | 180 | 249°-251° | 3 | — | 22 | 46 |
| 54 | » | » | 1:2 | 200 | 270°-272° | 2 | 16,6 | 6 | 60 |
| 61 | » | » | 1:2 | 200 | 270°-272° | 3,5 | 10 | 11 | 54 |
| 53 | » | » | 1:2 | 190 | 270°-272° | 5 | 7 | 6 | 71 |
| 16 | » | Acqua | 1:3 | 200 | 270°-295° | 24 | 40 | 4 | 26 |
| 47 | Saccarosio | Etanolo 91° | 1:3 | 180 | 270°-272° | 7 | 7,5 | 14 | 54 |
| 44 | » | » 88° | 1:3 | 190 | 268°-272° | 5 | 16 | 20 | 44 |
| 48 | » | » 95° | 1:3 | 195 | 270°-272° | 5 | 38,6 | 23,3 | 26,6 |
| 11 | Residui prove 9-10 | » 81° | 1:3 | 180 | 250°-263° | 5 | — | 32,5 | 40 |
| 46 | » » 42-43-44 | » 88° | 1:3 | 180 | 270°-272° | 5 | 23,5 | 30 | 25 |
| 38-35 | Glucosio liquido | » 72° | 1:3 | 190 | 260°-272° | 5 | 36 | 10 | 21 |
| 24 | Destrina « Schiapparelli » | » 86° | 1:3 | 205 | 233°-240° | 5 | — | 47 | 15 |
| 78 | Amido di riso | Metanolo 30% | 1:6 | 195 | 250° | 6 | 57 | 2 | 28,5 |

Nella tabella 1 sono raccolti i risultati di alcune prove. Le rese indicate in tale tabella si riferiscono ai dati di analisi per distillazione del prodotto idrogenato. I valori così determinati per la glicerina risultano leggermente inferiori ai reali nei casi in cui è elevata la proporzione di sorbite, a causa della difficoltà che si incontra, in tali casi, nel separare completamente per semplice distillazione la glicerina dalla sorbite.

A differenza dei risultati ottenuti con catalizzatore al nichelio, non si ottiene con cromito di rame né glicole etilenico, né metilglicerina. A temperature inferiori a 300° non si ha neppure formazione di alcoli monovalenti.

Le rese in glicerina e glicole propilenico 1-2, con ritorno in ciclo dei residui, possono superare l'80%, così pure le rese in solo glicole propilenico, ritornando in ciclo la glicerina, come già era stato indicato in un brevetto degli AA. (13).

Confrontando i risultati ottenuti usando come solvente alcole etilico con quelli ottenuti usando come solvente alcole metilico, non si nota una sensibile differenza di rendimento. Le perdite da noi riscontrate, in particolare con catalizzatori al nichelio, e che si possono dedurre dai dati delle tabelle, sono da attribuirsi, oltre che a demolizione dei prodotti liquidi e solidi con formazione di prodotti gassosi, anche in piccola parte a perdite per ragioni fisiche, avvenute durante le diverse operazioni ed in particolare nella distillazione sotto vuoto, ecc.

Si ha inoltre formazione di acqua, per idrogenazione dei gruppi ossidrilici a gruppi metilici o metilenici (formazione dei glicole propilenico ecc.).

Prove di idrogenazione in soluzione acquosa.

Le esperienze in soluzione acquosa hanno fornito dei risultati più interessanti di quelli precedentemente ottenuti in ambiente alcolico, in quanto si sono potute ottenere buone rese

in glicerina (*), operando a temperature più basse e con tempi di contatto più brevi.

Abbiamo impiegato in queste prove catalizzatori supportati su farina fossile, a base di Ni o di miscele Ni-Co e Ni-Cu; inoltre catalizzatori al Ni attivati con ossido di cromo.

I loro metodi generali di preparazione sono già stati descritti in un nostro precedente lavoro (14); indichiamo tali catalizzatori con le notazioni già adottate in tale occasione.

I risultati delle principali esperienze eseguite con tali catalizzatori sono riportati nelle tabelle 2, 3, 4.

Particolarmente interessanti sono le prove eseguite con Ni e con miscela Ni-Cu, che, in alcuni casi, partendo da certi idrati di carbonio, hanno permesso di ottenere rese in glicerina più elevate che in glicole propilenico. Le prove eseguite sono state condotte in generale a temperatura non superiore ai 250° (solo con un tipo di destroso tecnico si è dovuto operare con temperatura più alta), essendosi osservato che a temperatura superiore si ha una idrogenazione troppo profonda con formazione di notevoli quantità di alcoli basso bollenti.

Una delle particolarità, che si osservano operando in ambiente acquoso, è la necessità di una energica agitazione. Si verifica infatti, quando manca un'intimo contatto fra idrogeno, soluzione e catalizzatore una formazione notevole di acidità, soprattutto durante il primo stadio di idrogenazione, probabilmente per il fatto che i gruppi aldeidici del glucosio, reagendo secondo la reazione di Cannizzaro, danno luogo alla formazione di acido gluconico. Questa acidità, operando a tem-

(*) Adopereremo in seguito il termine « glicerine » per indicare le frazioni altobollenti (p. es. 250-300°) d'aspetto glicerinoso, contenenti, oltre alla glicerina vera e propria, altri polialcoli, quali la metilglicerina ecc. la cui composizione qualitativa e quantitativa è descritta in seguito.

TABELLA 2

| Catalizzatore | Prova N. | Idrato di carbonio (300 g secco) | Solvente cm ³ | Pressione iniziale in at | Temperatura di regime | Durata in ore | Prodotti di reazione - Rese pratiche: % rifer. al prodotto secco di partenza | | | | | Acidità come acido gluconico |
|-----------------|----------|----------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|---------------|--|-----------|---------|--------|-------|------------------------------|
| | | | | | | | Sorbite e polialcoli non distill. | Glicerine | Glicoli | Alcoli | | |
| Ni-Cu (5-1) (k) | 152-153 | Glucosio Cerolose «Erba» | 450 H ₂ O | 150 | 220° | 5 | 54,4 | 5,9 | 18,8 | 2,9 | n.d. | |
| | 154 | » » » | 500 » | 160 | 230° | 5 | 35,0 | 2,5 | 16,6 | n.d. | n.d. | |
| Ni-Cu (4-1) (k) | 155-156 | Glucosio Cerolose «Erba» | 400-500 | 155 | 220°-230° | 5 | 29,0 | 19,4 | 19,5 | 2,6 | n.d. | |
| | 164 | » liquido 42 Bè | 500 H ₂ O | 160 | 220° | 6 | 73,3 | n.d. | 11,4 | 3,64 | 1,28% | |
| | 158-159 | » » » | 450 » | 160 | 230° | 5 | 73,0 | n.d. | 15,9 | 3,1 | n.d. | |
| | 157 | » Cerolose «Erba» | 600 CH ₃ OH | 150 | 220°-240° | 5 | 18,8 | 0 | 44,5 | 0 | 0,29% | |
| Ni-Cu (3-2) (k) | 140 | Glucosio Cerolose «Erba» | 400 H ₂ O | 160 | 220° | 5 | 70,0 | n.d. | 14,7 | 0 | 0,20% | |
| | 142 | » » » | 400 » | 160 | 220° | 8 | 44,0 | 11,3 | 18,6 | 3,0 | n.d. | |
| | 145 | » » » | 500 » | 160 | 220° | 3 | 54,7 | 8,6 | 14,8 | 2,4 | n.d. | |
| | 135-136 | » » » | 500 » | 160 | 220° | 3 | 54,7 | 8,6 | 14,8 | 2,4 | n.d. | |
| | 137-138 | » » » | 400 » | 160 | 230° | 5 | 26,5 | 16,9 | 26,9 | 4,2 | n.d. | |
| | 139-140 | » » » | 400 » | 160 | 230° | 5 | 26,5 | 16,9 | 26,9 | 4,2 | n.d. | |
| | 146-150 | » » » | 400 » | 160 | 230° | 5 | 26,5 | 16,9 | 26,9 | 4,2 | n.d. | |
| Ni-Cu (1-2) (k) | 147-148 | Sorbite | 500 » | 100 | 230° | 2 | 24,6 | 21,4 | 27,1 | 3,0 | n.d. | |
| | 149 | Glucosio liquido 42 Bè | 500 » | 160 | 220° | 8 | 70,0 | n.d. | 8,9 | 4,3 | n.d. | |
| | 144 | » » » | 500 » | 160 | 220° | 8 | 70,0 | n.d. | 8,9 | 4,3 | n.d. | |
| Ni-Cu (1-2) (k) | 169 | Glucosio Cerolose «Erba» | 500 H ₂ O | 100 | 230° | 3 | 59,0 | 7,06 | 12,35 | 2,95 | 0,89% | |
| | 171 | » » » | 500 » | 200 | 165°-230° | 3+3 | 67,9 | 1,18 | 11,3 | 5,9 | 0,56% | |
| | 170-172 | » » » | 500 » | 130 | 240° | 3 | 59,0 | 2,5 | 18,4 | 4,3 | n.d. | |
| Co-Ni (4-1) (k) | 130 | » » » | 500 » | 150 | 200° | 5 | 61,3 | n.d. | 3,9 | 3,9 | n.d. | |
| | 131 | » » » | 500 » | 150 | 220° | 5 | 36,0 | 13,9 | 15,5 | 3,9 | n.d. | |
| | 132-133 | » » » | 500 » | 150 | 150°-230° | 4+3 | 18,0 | 21,7 | 19,7 | 2,8 | n.d. | |
| | 134 | » » » | 500 » | 150 | 240° | 5 | 22,1 | 16,6 | 17,2 | 4,45 | n.d. | |
| Ni-Cr (1) | 106-107 | » » » | 500 » | 170 | 240° | 5 | 30,5 | 22,5 | 11,3 | 4,2 | n.d. | |
| | 111 | » » » | 300 » | 160 | 220° | 3 | 18,2 | 14,7 | 15,9 | n.d. | 0,66% | |
| | 114 | » » » | 400 » | 100 | 200°-230° | 3 | 2,95 | 47,5 | 10,5 | 4,0 | n.d. | |
| | 100-103 | » F.R.A G.D.A. | 400 » | 160 | 230° | 5 | 21,2 | 8,5 | 25,9 | 3,5 | n.d. | |
| | 105 | Destrina bionda | 500 » | 200 | 170°-250° | 3+5 | 2,7 | 13,5 | 32,6 | 1,6 | n.d. | |
| Ni-Cr (2) | 99 | Glucosio Cerolose «Erba» | 400 H ₂ O | 100 | 230° | 3 | 25,0 | 19,6 | 8,0 | 6,0 | n.d. | |
| | 220 | » Giordani-Leone | 430 » | 180 | 230° | 3 | 25,6 | 10,0 | 23,6 | 5,4 | 0,10% | |
| | 98 | Destrina bionda | 500 » | 170 | 240° | 7 | 22,0 | 15,0 | 26,0 | 10,0 | n.d. | |

TABELLA 3 - Prove con catalizzatore Cu-Ni (3-2) (k).

| Prova N. | Idrato di carbonio (300 g secco) | Solvente cm ³ | Press. in. z. at | Temperatura di regime | Durata in ore | Prodotti di reazione - Rese pratiche % rifer. al carboidrato secco | | | | | Osservazioni |
|----------|----------------------------------|--------------------------|------------------|-----------------------|---------------|--|-----------|---------|--------|--|--|
| | | | | | | Sorbite e polialcoli non distill. | Glicerine | Glicoli | Alcoli | Acidità (calcolata come acido gluconico) | |
| 151 | Glucosio Cerolose «Erba» | 500 H ₂ O | 160 | 200° | 3 | 73,0 | 12,4 | 10,0 | 2,9 | 0,3 % | |
| 129 | » | 500 » | 160 | 220° | 3 | 28,0 | 21,7 | 25,9 | 4,7 | 0,2 % | |
| 195 | » | 100 » | 160 | 160°-250° | 3+2 | 45,2 | n.d. | 24,1 | 2,95 | 0,3 % | } Aggiunta di 2 g di CaCO ₃ |
| 196 | » | 200 » | 160 | 160°-250° | 3+2 | 38,2 | 38,2 | 2,95 | 2,53 | 0,05 % | |
| 122-25 | » liquido 42 Bé | 500 » | 100 | 230° | 3 | 78,3 | n.d. | 12,1 | 6,0 | 1,31% | } Media di 4 prove Media di 2 prove |
| 128 | Residui idr. Glucosio liquido | 500 » | 100 | 230° | 3 | 20,0 | 21,8 | 35,2 | 4,7 | 0,66% | |
| 179 | Destrina gialla | 500 » | 200 | 230° | 3 | 34,8 | 8,85 | 16,5 | 5,9 | 1,31% | |
| 180 | Amido di riso | 500 » | 170 | 230° | 3 | 24,7 | 10,6 | 19,4 | 4,13 | 2,56% | |
| 187 | Destrina bianca | 600 » | 160 | 240° | 1 | 38,2 | 8,85 | 18,8 | 4,7 | 0,39% | |
| 190 | » | 600 » | 160 | 230° | 2 | 23,5 | 11,8 | 14,8 | 5,9 | 0,98% | |
| 192 | » | 500 » | 160 | 240° | 3 | 23,6 | 10,6 | 18,2 | 8,8 | 0,29% | |
| 191 | Residui destr. bianca | 400 » | 160 | 230° | 3 | 41,5 | 19,4 | tracce | 4,35 | 0,29% | |
| 198 | Destrosio tecn. F.R.A.G.D.A. | 500 » | 170 | 240° | 3 | 79,0 | n.d. | 11,1 | 2,77 | 0,08% | |
| 200 | » | 500 » | 170 | 160°-240° | 1+3 | 70,0 | n.d. | 5,57 | 1,66 | 0,08% | |
| 209 | Residui idrog. destrosio | 300 » | 160 | 270° | 4 | 14,3 | 15,7 | 23,5 | 7,15 | 0,1 % | } Media di 2 prove |
| 213-15 | Glucosio Giordani-Leone | 550 » | 180 | 250° | 4,5 | 11,9 | 16,70 | 46,25 | 4,5 | 0,13% | |

TABELLA 4 - Prove con catalizzatore Ni (k)

| Prova N. | Idrato di carbonio (300 g secco) | Solvente cm ³ | Press. in. z. at | Temperatura di regime | Durata in ore | Prodotti di reazione - Rese pratiche % rifer. al carboidrato secco | | | | | Osservazioni |
|----------|----------------------------------|--------------------------|------------------|-----------------------|---------------|--|-----------|---------|--------|--|---------------------------------|
| | | | | | | Sorbite e polialcoli non distill. | Glicerine | Glicoli | Alcoli | Acidità (calcolata come acido gluconico) | |
| 94 | Glucosio Cerolose «Erba» | 500 H ₂ O | 190 | 170°-240° | 3+5 | 40,00 | 33,2 | 20,8 | 3,55 | n.d. | |
| 95 | » | 500 » | 100 | 240° | 3 | 22,00 | 5,5 | 48,0 | 3,55 | n.d. | |
| 193 | » | 100 » | 170 | 165°-250° | 3+2 | 27,0 | 0 | 37,2 | 5,9 | 0,03% | } Aggiunta di CaCO ₃ |
| 194 | » | 200 » | 170 | 160°-250° | 3+2 | 25,9 | 8,85 | 33,0 | 3,53 | 0,03% | |
| 197 | » | 300 » | 160 | 160°-250° | 3+2 | 41,7 | n.d. | 30,5 | 2,85 | 0,04% | |
| 96 | » | 500 CH ₃ OH | 160 | 229° | 5 | 29,5 | 11,8 | 31,0 | 11,8 | 0,88% | |
| 93 | Destrina bionda | 500 H ₂ O | 190 | 170°-240° | 3+5 | 15,5 | 14,3 | 20,0 | 5,9 | n.d. | |
| 178 | » gialla | 500 » | 135 | 230° | 3 | 73,5 | n.d. | 8,8 | 2,94 | 0,30% | |
| 188 | » bianca | 600 » | 160 | 240° | 1 | 22,4 | 28,4 | 13,0 | 4,7 | 0,66% | |
| 189 | » | 600 » | 160 | 230° | 2 | 34,2 | 14,7 | 14,1 | 4,0 | 0,66% | |
| 199 | Destrosio tecn. F.R.A.G.D.A. | 500 » | 160 | 240° | 3 | 68,0 | n.d. | 11,1 | 1,67 | 0,08% | |
| 201 | » | 400 » | 170 | 160°-250° | 1+4 | 48,5 | 3,22 | 10,0 | 4,45 | 0,08% | |
| 202 | » | 500 » | 170 | 270° | 4 | 36,0 | 15,5 | 14,4 | 11,1 | 0,08% | |
| 206 | Residui idrogenaz. destrosio | 600 » | 170 | 250° | 4 | 36,4 | 11,2 | 25,2 | 5,6 | 0,49% | |

peratura superiore ai 200°, può raggiungere valori tali da avvelenare il catalizzatore, il quale tende a raggrumarsi separandosi dalla soluzione, mentre per l'alta temperatura avvengono reazioni di condensazione che portano a formazione di sostanze pecciose. Per alcuni tipi di catalizzatori è sufficiente una acidità corrispondente ad una concentrazione del 3%, calcolata come acido gluconico, per far perdere loro ogni attività.

Come si può notare dall'esame dei risultati sperimentali, una particolare attività mostrano il catalizzatore Ni (k) ed i catalizzatori Cu-Ni (3-2) (k) e Cu-Ni (2-3) (k), che forniscono delle rese notevoli in glicerine ed in glicole propilenico: fino al 20-30% in glicerina (max 33%), e sino al 30-40% in glicole propilenico (max 48%) partendo da glucosio. In qualche prova (194 - 132 - 133 - 188 - 191) la resa in glicerina è stata anche superiore a quella in glicole propilenico.

Per ottenere buone rese in glicerine, come abbiamo già riferito, occorre lavorare a temperature non superiori ai 230° ed arrestare l'operazione prima che l'assorbimento di idrogeno superi il valore calcolato per tale reazione. In generale a temperature di 220° il rapporto tra glicerina e glicole è superiore che a 230°.

Tale rapporto glicerine/glicoli si eleva pure, avvicinandosi al valore 1, se si idrogena, anziché il glucosio, la sorbite, o se la idrogenazione si fa avvenire in due fasi, mantenendo per qualche tempo la temperatura intorno ai 170°, in modo da idrogenare prima tutto il glucosio ad esite. Così pure buoni risultati si ottengono nella idrogenazione dei residui di operazioni precedenti, anche quando queste non hanno dato risultati soddisfacenti. E' conveniente, però, in questo caso, purificare

tali residui disciogliendoli in acqua e filtrando, in modo da allontanare i residui pecciosi eventualmente presenti, che potrebbero avvelenare il catalizzatore.

A differenza del glucosio solido o cristallizzato, il glucosio sciropposo commerciale non è adatto alla produzione di glicerina. Con esso infatti non si sono avute mai buone rese di idrogenazione, ed il quantitativo di glicerine ottenute è stato sempre nullo o trascurabile. Lo stesso dicasi per un tipo di glucosio commerciale denominato «destrosio F.R.A.G.D.A.» che contiene impurezze nocive.

Abbiamo anche eseguite alcune prove operando nelle condizioni indicate nel già citato brevetto della E. I. DU PONT DE NEMOURS (brev. U.S.A. 2.004.135) in soluzione acquosa concentrata con aggiunta di CaCO₃, sostituendo il catalizzatore al nichelio con quello Cu-Ni (3-2) (k). I risultati da noi ottenuti in tali condizioni non concordano con quelli dati dal brevetto, perchè non si è mai riscontrata formazione di glicerine e si è avuta inoltre una bassa resa in glicole (24%) (prove N. 193, 194, 195, 196, 197). In generale si è osservato che l'aggiunta di CaCO₃ ha effetto dannoso sulla produzione di glicerine; tutt'al più può qualche volta aumentare la formazione di glicole propilenico.

Nella idrogenazione dei polisaccaridi (amido e destrina) il catalizzatore più attivo è il Ni (k); il catalizzatore Cu-Ni (3-2) (k), risulta invece nettamente inferiore. La minore attività di quest'ultimo si ricollega alla maggior sensibilità che esso presenta verso l'acidità della soluzione parzialmente idrogenata, acidità che risulta piuttosto forte (1-3% calcolata come acido gluconico) operando con amidi o destrine.

Di particolare rilievo è la facile idrogenabilità con Ni (k)

della destrina bianca, che porta ad una certa resa in glicerina, fino al 28% (prove 188, 189). Gli altri tipi di destrina bionda e gialla si prestano molto meno, nonostante il loro grado più spinto di depolimerizzazione, probabilmente perchè contengono prodotti di caramellizzazione del glucosio, che, come si è già accennato, avvelenano il catalizzatore.

Anche per i polisaccaridi si è riscontrato che l'idrogenazione in due tempi e l'idrogenazione dei residui di operazioni precedenti portano a rese maggiori in glicerine e glicoli; in una prova (N. 191) anzi si sono ottenute solo tracce di glicole con una resa in glicerina del 19,4%, il resto essendo costituito prevalentemente da esiti che possono essere ulteriormente idrogenate a glicerina.

Tra gli altri catalizzatori esaminati hanno un certo interesse quelli a base di *Ni* ed ossido di cromo e di *Ni* e *Co*. Catalizzatori al *Ni-Cr* lavorano bene per basse temperature, ma già a 200° danno luogo a notevole formazione di prodotti di idrogenazione spinta ed a perdite notevoli. Si possono ottenere però con essi rese molto elevate in glicerina (in una prova si è raggiunto il 47%); il rapporto tra glicerine e glicoli, operando a 220°, ha raggiunto il valore 2:1. Il catalizzatore *Co-Ni* (4-1) (k) su supporto è pure abbastanza attivo e dà a 230° buone rese in glicerine e glicole propilenico. Il rapporto tra glicoli e glicerine ottenuto con questo catalizzatore è all'incirca 1:1. Risultano però notevoli, anche con questo catalizzatore, le perdite per idrogenazioni più profonde.

Abbiamo anche eseguito prove impiegando come catalizzatore il *Ni-RANEY*, l'alluminato di rame (15), miscele *Co-Fe*, *Fe-Ni*, *Co-Ag*, in proporzioni variabili su farina fossile, però con risultati poco interessanti, che non riportiamo. È interessante notare come il *Ni* (r), catalizzatore molto attivo per basse temperature, non si presta assolutamente a temperature più alte, per idrogenare gli idrati di carbonio a glicerine e glicoli; così, per es. in una prova abbiamo ottenuto solamente il 6% di glicole propilenico con fortissime perdite (75%) per formazione di prodotti gassosi.

Concludendo, si può dire che, per idrogenazione a 220-230° degli idrati di carbonio: zucchero, destrina, amido, è possibile ottenere glicole propilenico con rese elevate, anche del 70% in peso, impiegando, come catalizzatore, il cromito di rame ed operando in soluzione alcolica. Sottoponendo ad ulteriore idrogenazione i residui della prima idrogenazione, la resa in glicole propilenico può superare 80%. Invece in soluzione acquosa, e con catalizzatori a base di *Ni*, si ottengono minori rese in glicole propilenico, del 30-35% al massimo, ma si hanno rese del 20-25% in glicerine, rese che in generale sono superiori, se si idrogena tutto il prodotto prima a basse temperature ad esiti, e poi a temperatura più alta. Tenendo conto inoltre dei residui di esite che si ottengono e che possono essere a loro volta idrogenati, si possono raggiungere facilmente rese contemporanee del 45% in glicole propilenico e del 30-35% in glicerine.

Identificazione dei prodotti di idrogenazione.

I dati indicati nelle tabelle si riferiscono alle rese risultanti per distillazione frazionata con apparecchi di rettificazione di laboratorio muniti di riflusso e corrispondenti a 6 piatti teorici. Con tale apparecchiatura non è possibile separare quantitativamente la metilglicerina, separazione che è stata effettuata separatamente mediante ulteriore rettifica ed estrazione con solvente (cloroformio):

Formazione di metilglicerina e contemporaneamente di glicole etilenico non si è mai osservata in quantità apprezzabili con catalizzatori al rame, ma solo nel caso dei catalizzatori al nichelio. Nelle tabelle relative a questi ultimi catalizzatori la voce glicerine comprende anche la metilglicerina e quella glicoli tanto il propilenico che l'etilenglicole. Una determinazione quantitativa dei rapporti tra glicerina, metilglicerina ed etilenglicole è stata fatta riunendo i prodotti di diverse idrogenazioni. Si sono trovate quantità circa eguali di metilglicerina e di glicole etilenico, il che dimostra che la rottura in posizione 3-4 dell'esite porta alla formazione di questi due composti. In un

campione medio delle diverse idrogenazioni con catalizzatori al nichelio i rapporti glicerina: metilglicerina: glicole etilenico sono risultati 2:1:1.

Con una colonna corrispondente a 10 piatti teorici si sono separati dopo accurata disidratazione i diversi alcoli monovalenti, che sono presenti in tale campione medio nelle seguenti proporzioni:

| | |
|-----------------------|-------|
| Alcole metilico | 14,2% |
| » etilico | 30,2% |
| » isopropilico | 10,7% |
| Alcoli a T. E. 90-97° | 14,9% |
| » » » 110-117° | 6,9% |
| » » » 120-132° | 9,9% |

Nella frazione 90-97° si è identificato l'alcole butilico secondario (P. F. dell'etere 1-3-5-dinitrobenzoico 66°); nella frazione 110-117° il dietilcarbinolo (P. F. etere 1-3-5 dinitrobenzoico 59°); nella frazione 120-132° non si è identificata la posizione dell'ossidrilico di un probabile alcole amilico secondario; il P. F. dell'etere 1-3-5 dinitrobenzoico è 51°.

Meccanismo delle reazioni di idrogenazione degli esosi.

Il notevole numero di prodotti ottenibili per idrogenazione del glucosio, particolarmente qualora si impieghino catalizzatori contenenti nichelio, dimostra che numerose sono le reazioni parallele e successive che hanno luogo nell'idrogenazione degli idrati di carbonio. Il primo stadio della idrogenazione è certamente la formazione di esiti. WEIDENHAGEN e WEGNER (11) ritengono invece che si possano formare dal glucosio due molecole di metilgliosale $CH_3-CO-CHO$ che si idrogena successivamente ad acetolo $CH_3-CO-CH_2-OH$. Tali autori hanno infatti ottenuto notevoli quantità di tale prodotto idrogenando il saccarosio a 180° e 50 atm di idrogeno, in presenza di un catalizzatore al nichel-molibdeno, di cui però non viene indicata né la composizione né il metodo di preparazione.

Nelle nostre prove sulla preparazione della sorbite abbiamo però potuto osservare la grande facilità e rapidità con cui si compie questo primo stadio dell'idrogenazione anche a temperature molto basse, alle quali non può avvenire la rottura dei legami tra atomi di carbonio. La completa trasformazione del glucosio in esite, inoltre, facilita le reazioni successive di ulteriore idrogenazione. Ciò può essere dovuto al fatto che si evitano altre reazioni parallele di condensazione e di ossidazione del gruppo aldeidico, che hanno luogo qualora si porti il glucosio a temperatura alta, prima della sua completa idrogenazione ad esite. Tali reazioni secondarie nocive, che causano un avvelenamento del catalizzatore, sono accompagnate sempre da un aumento della acidità libera delle soluzioni reagenti. Si è anche dimostrato che effettuando la idrogenazione in due tempi, trasformando prima il glucosio totalmente in esite, le reazioni successive avvengono più rapidamente e le rese complessive in glicole-glicerina risultano maggiori. Ci sembra pertanto che l'ipotesi di WEIDENHAGEN e WEGNER sia, almeno per le nostre condizioni sperimentali, da scartare.

La idrogenazione successiva può procedere in diversi modi: o spezzando la catena tra atomi di carbonio od idrogenando i gruppi carbinolici a gruppi metilici o metilenici. Naturalmente queste due possibilità danno luogo ad una duplice molteplicità di prodotti; appare però dall'esame dei prodotti di reazione che vi sono delle regole alle quali, in via di massima, la reazione obbedisce.

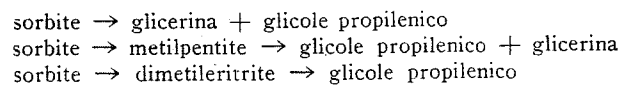
Per quanto riguarda la rottura delle molecole, si vede subito che la quasi totalità dei prodotti di demolizione, usando catalizzatori al rame, e comunque la maggior proporzione di essi, usando catalizzatori al nichelio, è costituita da molecole a tre atomi di carbonio. La rottura tende quindi ad avvenire prevalentemente al centro della catena; si formano così, per successiva idrogenazione, la glicerina, il glicole propilenico e l'alcole isopropilico.

In molto minor proporzione (e solo quando si usano catalizzatori contenenti nichelio) la rottura può avvenire in posizione 2-3. Si formerebbe così glicole etilenico ed alcole etilico da una parte, eritrite, metilglicerina ed altri prodotti C_4 , fino all'alcole butilico secondario dall'altra. Infine, in grado ancora minore, sembra che la molecola si possa spezzare in posizione 1-2 fornendo alcole metilico ed una serie di prodotti C_5 dei quali abbiamo isolato, nei prodotti di idrogenazione profonda, solo l'alcole amilico secondario ed anche questo in quantità molto piccole.

Tale preferenza della rottura in posizione 3-4 era già stata riconosciuta da SCHMIDT (10), il quale osservava che tra i prodotti di idrogenazione si formano in grande prevalenza i composti a tre atomi di carbonio (principalmente propilenglicoli) anche se si parte da poli-alcoli a 4 o 5 atomi di carbonio.

Per quanto riguarda l'altro modo di procedere della idrogenazione, corrispondente all'attacco dei gruppi ossidrilici, abbiamo potuto osservare che vengono anzitutto idrogenati i gruppi legati agli atomi terminali della catena di atomi di carbonio. Infatti tra i prodotti ottenuti abbiamo il glicole propilenico, la metilglicerina e, fatto ancor più probativo, l'alcole isopropilico, gli alcoli butilico ed amilico secondari, e mai alcoli normali. Anche questo fatto era stato riscontrato da SCHMIDT (10), il quale, tra i prodotti di idrogenazione più profonda, aveva trovato l'alcole isopropilico; la nostra conferma sperimentale si basa però su una serie molto più numerosa di prodotti di reazione.

In base alle regole su indicate si può spiegare come tra i prodotti di idrogenazione si ottenga in modo preponderante il glicole propilenico; esso infatti può formarsi secondo tre vie concomitanti e cioè:



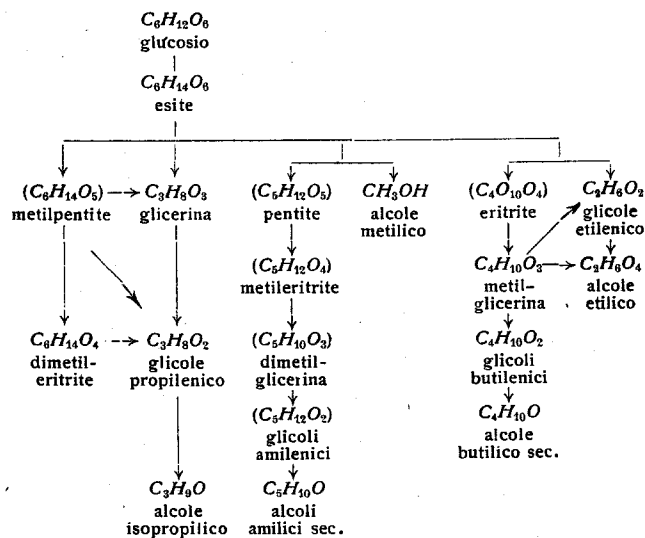
L'idrogenazione della glicerina a glicole propilenico è cosa già nota ed avviene molto facilmente.

La metilpentite e la dimetileritrite non sono isolabili per distillazione dei prodotti di idrogenazione, essendo i loro punti di ebollizione molto elevati, e non è improbabile che siano presenti nei residui non distillabili a pressioni superiori a 16 mm. Però le prove eseguite su di esse da SCHMIDT (10) confermano che anche questi prodotti danno per idrogenazione del glicole propilenico con forti rese.

ZARTMAN e ADKINS (9) avrebbero trovato fra i prodotti di idrogenazione del glucosio, in presenza di cromito di rame, un composto dalla formula bruta $C_6H_{14}O_4$, al quale essi assegnano la formula di struttura: $CH_2OH.CHOH.CH_2.CH_2.CHOH.CH_2OH$ in base all'analisi chimica ed al fatto che tale prodotto non dà la reazione del iodoformio, caratteristica dei gruppi $CH_2.CHOH$.

Secondo le nostre considerazioni circa l'attacco dei gruppi ossidrilici, molto più probabile della formazione di tale prodotto dovrebbe essere quella della dimetileritrite. Va considerato infatti, a conferma della regola da noi riscontrata, che in generale l'energia libera di formazione di un alcole è maggiore quando l'ossidrilico si lega ad atomi di carbonio secondari che non ad atomi di carbonio terminali. Inoltre, come si può rilevare dalle considerazioni di SCHMIDT (10), il glicole propilenico può essere ottenuto anche dai composti C_5 e C_4 ed è stato pure ottenuto da noi nell'idrogenazione dello xilosio.

L'andamento delle reazioni che, secondo le due regole esposte, portano alla formazione dei prodotti da noi riscontrati, è raffigurato schematicamente nel diagramma seguente, dove sono segnati tra parentesi i prodotti intermedi non isolati; si vede appunto come molto maggiore sia la probabilità della formazione di glicole propilenico rispetto agli altri prodotti. Non è escluso inoltre che altre reazioni possano avvenire: così dalla pentite per scissione si ottiene una molecola di glicole etilenico ed una di glicerina, mentre dalla eritrite si dovrebbe prevedere la formazione di due molecole di glicole etilenico, ecc.



Idrogenazione dei pentosi.

Prove di idrogenazione dello xilosio (*) hanno dimostrato la sua facile idrogenabilità a pentite, ma una maggior resistenza di quest'ultima, rispetto alle esiti, alla rottura della catena, rottura che avviene solo a temperatura più alta (250° - 280°) di quanto avviene con le esiti (200° - 250°).

Come prodotti di idrogenazione dello xilosio con catalizzatore al nichelio si sono ottenute piccole quantità di glicerina, maggiori di glicole propilenico. Data la piccola quantità di xilosio di cui disponevamo non si è potuto fare uno studio sistematico di tale reazione.

Conclusioni.

Sono state effettuate numerose prove di idrogenazione di glucosio e di altri idrati di carbonio (amido, destrina ecc.) in soluzione acquosa ed alcolica con impiego di catalizzatori diversi.

Sono state determinate le migliori condizioni per ottenere elevate rese in glicerina e glicole propilenico (impiego di catalizzatore al rame operando a 220 - 250° C in soluzione alcolica).

La resa complessiva in glicerina e glicole propilenico od in solo glicole propilenico può raggiungere, con il ritorno in lavorazione dei residui, oltre l'80% del teorico. La resa in sola glicerina può raggiungere il 30-40% operando a temperatura di circa 220° , e superare il 50% sottoponendo a nuova idrogenazione i residui.

I catalizzatori al nichelio ed al rame-nichelio permettono di idrogenare in soluzione o sospensione acquosa, ma portano a minori rese in alcoli polivalenti a causa di reazioni di idrogenazione più profonda con formazione di alcoli monovalenti e idrocarburi.

E' preferibile effettuare l'idrogenazione in due tempi, prima a bassa temperatura, 130 - 160° , con formazione di esiti, e successivamente a temperatura superiore: 220 - 250° .

Un intimo contatto con l'idrogeno ed una buona agitazione del liquido sono necessari per evitare reazioni secondarie nocive che portano a formazione di prodotti ad alto peso molecolare.

Usando catalizzatori contenenti nichelio sono stati identificati, nei prodotti distillati, i seguenti composti: glicerina, 1-2-3-butantriolo, glicole propilenico, glicole etilenico, alcoli metilico, etilico, isopropilico, butilico ed amilico secondari.

La quantità formata di 1-2-3-butantriolo (non identificato in questa reazione da precedenti autori) risulta circa eguale a quella del glicole etilenico.

La rottura della catena di atomi di carbonio avviene con catalizzatori al rame quasi esclusivamente in posizione 3-4, con

(*) Fornitoci gentilmente dal dott. BERGIUS.

catalizzatori al nichelio avviene prevalentemente in tale posizione ed in grado minore in posizione 2-3.

La idrogenazione dei gruppi ossidrilici avviene preferibilmente per quelli primari, come è dimostrato dalla formazione di 1-2 propandiolo, di alcoole isopropilico ed inoltre dei seguenti alcoli non precedentemente identificati fra i prodotti di idrogenazione degli idrati di carbonio: 1-2-3-butantriolo, alcoli butilico ed amilico secondari.

Con l'impiego di catalizzatori al nichelio si sono potuti idrogenare direttamente con buone rese in glicoli e glicerine anche alcuni poliosi (amido, destrina bianca) ed il glucosio ottenuto per saccarificazione del legno con il procedimento GIORDANI-LEONE.

Lo xilosio, ottenuto dalla saccarificazione di pentosani, è più difficilmente idrogenabile del glucosio e solo a temperatura superiore a 250° fornendo con scarse rese glicerina e glicole propilenico.

Istituto di Chimica Industriale del R. Politecnico di Milano e Soc. Bombrini Parodi Delfino, agosto 1942-XX.

G. NATTA - R. RIGAMONTI - E. BEATI

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA - E. BEATI, *Brev. ital.* 382.820 del 21-5-1946.
 (2) R. RIGAMONTI - E. BEATI: «La preparaz. della sorbite per

idrogenazione diretta dell'amido», *Rend. Ist. Lombardo* 173 - fasc. 11° (1939-1940).

- (3) W. IPATIEFF, *Ber.* 45, 3225 (1912).
 (4) V. E. CAKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 859 (1922).
 (5) L. W. COWERT - R. CONNOR - H. ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1651 (1932).
 (6) K. YOSHIKAWA, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, 25, 235 (1934).
 (7) *Brev. ted.* 524.101 Kl. 12 del 13-1-1926.
 (8) I. G. FARBENINDUSTRIE A. G., *Brev. ital.* 291.568 del 23-8-1930; *brev. U. S. A.* 1.915.431 del 20-10-1938; *brev. ted.* 544.666 del 11-9-1925; *brev. austr.* 128.538 del 18-10-1928; *brev. franc.* 662.874 del 24-10-1928; *brev. franc.* 694.424 del 25-4-1930; *brev. franc.* 739.951 del 13-7-1932.
 E. J. DU PONT DE NEMOURS Co., *Brev. U. S. A.* 1.963.997 dello 11-11-1929; *brev. U. S. A.* 1.963.999 del 26-6-1934; *brev. U.S.A.* 2.004.135 del 23-12-1932; *brev. ingl.* 430.576 del 23-12-1933.
 BOHME FETTCHEMIE A. G., *Brev. ted.* 634.588 del 13-8-1936.
 ASSOCIATION OF AMERICAN SOAP AND GLYCERIN PRODUCERS, *Brev. franc.* 816.952 del 28-1-1937; *brev. franc.* 825.688 del 16-9-1937.
 (9) W. H. ZARTMAN - H. ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 4559 (1933).
 (10) O. SCHMIDT, *Z. physik. Chem. (A)* 159, 337 (1932).
 (11) R. WEIDENHAGEN - H. WEGNER, *Ber.* 71, 2712 (1938).
 (12) G. NATTA - G. ROBERTI, *Brev. ital.* 364.503 del 6-8-1938.
 (13) G. NATTA - R. RIGAMONTI, *Brev. ital.* 258.123 del 23-9-1938.
 (14) G. NATTA - R. RIGAMONTI - E. BEATI, *La chimica e l'industria*, 23, 117 (1941).
 (15) ASSOCIATION OF AMERICAN SOAP AND GLYCERIN PRODUCERS - *Brev* già citato a nota 8.