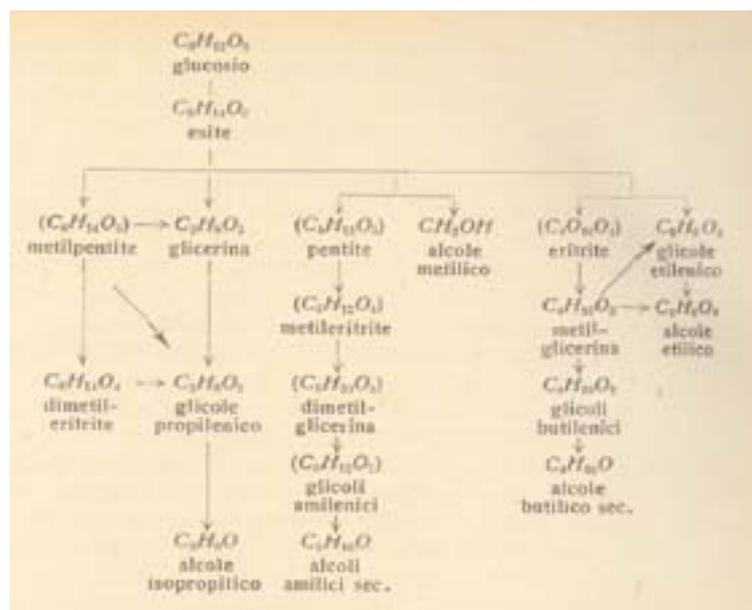


Glicerine e glicoli dalla idrogenazione degli idrati di carbonio

di Giulio Natta, Rolando Rigamonti, Enrico Beati



Viene riportata una parte di un articolo pubblicato su *La Chimica e l'Industria* nel dicembre 1942, in un periodo dove le esigenze dell'autarchia avevano dato spinta a molte nuove ricerche. L'interesse che presentava il problema di trovare nuovi procedimenti di produzione di polialcoli in generale ed in particolare di glicerina, ha indotto gli autori a raccogliere alcuni dei risultati più significativi ottenuti in numerose prove di idrogenazione da loro effettuate su diversi idrati di carbonio. Tali prove, oltre che rilevare la presenza di prodotti di idrogenazione precedentemente non identificati, hanno permesso di stabilire il decorso preferito del complesso meccanismo dell'idrogenazione a seconda del tipo di catalizzatore impiegato e di determinare le condizioni che possono permettere di ottenere rese elevate di glicerina.

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 prime diverse dei gliceridi. Particolare interesse presentano 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 maggiore valore. La letteratura sulla idrogenazione degli idrati di carbonio si limita praticamente ad un certo numero di brevetti che forniscono informazioni 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 ossidrilici, e loro prodotti di scissione o di idrogenazione più profonda (alcoli monovalenti ed idrocarburi). Non è però possibile, dal semplice esame della scarsa letteratura sull'argomento, rendersi conto dell'importanza pratica che può assumere tale procedimento, né precisare le condizioni di lavoro per ottenere elevate rese in glicerina.

Per studiare tale possibilità abbiamo intrapreso 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'idrogena-

zione, quello che porta a esiti, può essere effettuato facilmente con rese quantitative con impiego di catalizzatori idrogenanti diversi e preferibilmente a base di nichel. Esso è stato oggetto di precedente pubblicazione [1-2].

Meccanismo delle reazioni di idrogenazione degli esosi

Il notevole numero di prodotti ottenibili per idrogenazione del glucosio, particolarmente qualora si impieghino catalizzatori contenenti nichel, 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.

Nelle nostre prove sulla preparazione della sorbite abbiamo 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 dell'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. La idrogenazione successiva può procedere in diversi modi: o spezzando la catena tra atomi di carbonio, od idrogenando i gruppi carbinolici a gruppi metilici e metilenici. Naturalmente queste due possibilità danno luogo ad un 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 esempio per successiva idrogenazione, la glicerina, il glicole propilenico e l'alcole isopropilico. In molto minore proporzione (e solo quando si usano catalizzatori contenenti nichelio) la rottura può avvenire in posizione 2-3. Si formerebbero così glicole etilenico ed alcole etilico da una parte, eritrite, metilglicerine ed altri prodotti C₄ fino all'alcole butilico secondario dall'altra. Infine, in grado ancora minore, sembra che la molecola si possa spezzare in posizione 1-2 formando alcole metilico ed una serie di prodotti C₅ dei quali abbiamo isolato, nei prodotti di idrogenazione profonda, solo l'alcole amilico secondario, ed anche questo in quantità molto piccole.

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 ab-

biamo il glicole propilenico, la metilglicerina e, fatto ancora più probativo, l'alcole isopropilico, gli alcoli butilico ed amilico secondari e mai gli alcoli normali. Anche questo fatto era stato riscontrato da Schmidt [5], il quale tra i prodotti di idrogenazione più profonda aveva trovato l'alcole isopropilico; la nostra conferma sperimentale si basa 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:

sorbite → glicerina + alcole isopropilico

sorbite → metilpentite →
→ glicole propilenico + glicerina

sorbite → dimetileritrite →
→ glicole propilenico

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 dai ridotti 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 mmHg. Perciò le prove eseguite su di esse da Schmidt confermano che anche questi prodotti danno per idrogenazione glicole propilenico con forti rese.

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 catalizzatori al rame operando a 220-250 °C in soluzione alcolica). Le resa complessive in glicerina e glicole propilenico od in solo glicole propilenico può raggiungere, con il ritorno in lavorazione del residuo, oltre l'80% del teorico. La resa in solo glicerina può raggiungere il 30-40% operando a temperatura di circa 220 °C e superiore, 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 reazio-

ni di idrogenazione più profonda, con formazione di alcoli monovalenti e idrocarburi. È preferibile effettuare l'idrogenazione in due tempi, prima a bassa temperatura, 130-160 °C con formazione di esite, e successivamente a temperatura superiore, 220-250 °C.

Un intimo contatto con l'idrogeno ed una bassa 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 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 alcole 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 glicerina anche alcuni poliosi (amido, destrina bianca ed il glucosio ottenuto per saccarificazione del legno con il procedimento Giordani-Leone). Lo xilosio, ottenuto dalla saccarificazione dei pentosani, è più difficilmente idrogenabile del glucosio e solo a temperatura superiore a 250 °C fornendo con scarse rese glicerine e glicole propilenico.

Bibliografia

- [1] G. Natta, E. Beati, *Brev. Ital.* 382820, 1946.
- [2] R. Rigamonti, E. Beati, La preparazione della sorbite per idrogenazione diretta dell'amido, *Rend. Inst. Lombardo* 173, fasc. 12 (1939-1940).
- [3] W. Ipatieff, *Ber.*, 1912, **45**, 3225.
- [4] V.E. Cake, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1922, **44**, 859.
- [5] O. Schmidt, *Z. physik. Chem. (A)*, 1932, **159**, 337.