

129

GIULIO NATTA - ROLANDO RIGAMONTI - ENRICO BEATI
d e l R . P o l i t e c n i c o d i M i l a n o

L'azione di diversi catalizzatori nell'idrogenazione del furfurolo



SOCIETÀ ITALIANA PER IL PROGRESSO DELLE SCIENZE
ROMA

1940-XVIII

S I P S

SOCIETÀ ITALIANA PER IL PROGRESSO DELLE SCIENZE

ROMA - PIAZZALE DELLE SCIENZE, 7: PALAZZO DEL CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

C O N S I G L I O D I P R E S I D E N Z A

Presidente: Ecc. sen. avv. Mariano d'Amelio - **Vice-Presidenti:** Ecc. prof. Dante de Blasi e l'Ecc. prof. G. Battista Bonino - **Segretario Generale:** prof. Lucio Silla - **Vice-Segretari:** ing. dott. Riccardo V. Ceccherini e prof. Pietro Teofilato - **Amministratore:** Ecc. dott. Vincenzo Azzolini - **Economo-Cassiere:** Comm. Giulio Rosai

C O M I T A T O S C I E N T I F I C O

Ecc. prof. Giacomo Acerbo - prof. Emilio Albertario - prof. Giuseppe Amantea - Ecc. dott. Antonio Azara - prof. Gino Bergami - prof. Angelo Bianchi - Ecc. prof. Giovanni Battista Bonino - Ecc. prof. Giuseppe Bottai - Ecc. prof. Filippo Bottazzi - prof. Evaristo Breccia - prof. Livio Cambi - prof. Giovanni Cicconetti - prof. Annibale Comessatti - prof. Aristide Giannelli - Ecc. sen. prof. Pier Silverio Leicht - Ecc. prof. Antonino Lo Surdo - prof. Domenico Marotta - sen. prof. Paolo Medolaghi - Ecc. prof. Francesco Orestano - Cons. Naz. prof. Biagio Pace - Ecc. prof. Raffaele Paolucci - prof. Giuseppe Papi - Ecc. prof. Raffaele Pettazzoni - prof. Umberto Pierantoni - prof. Gaetano Pietra - prof. ing. Enrico Pistolesi - prof. Alfredo Pochettino - Ecc. gen. Pietro Maravigna - prof. Giulio Cesare Pupilli - Ecc. prof. ing. Umberto Puppini - prof. Franco Rasetti - Ecc. prof. Salvatore Riccobono - prof. Nicola Terzaghi - prof. Antonio Renato Toniolo - prof. Leonida Tonelli - prof. Guido Vernoni - prof. Sabato Visco.

COMITATO DI DIREZIONE DELLE PUBBLICAZIONI

prof. Lucio Silla - ing. dott. Riccardo V. Ceccherini - prof. Pietro Teofilato

La responsabilità scientifica dei lavori pubblicati negli « ATTI DELLA S. I. P. S. » spetta esclusivamente ai rispettivi Autori. - La riproduzione dei lavori pubblicati deve essere, volta per volta, autorizzata dalla Direzione e comunque potrà effettuarsi soltanto a condizione che se ne citi la fonte.

GIULIO NATTA - ROLANDO RIGAMONTI - ENRICO BEATI
d e l R . P o l i t e c n i c o d i M i l a n o

L'azione di diversi catalizzatori nell'idrogenazione del furfurolo



SOCIETÀ ITALIANA PER IL PROGRESSO DELLE SCIENZE
ROMA

1940-XVIII

SOCIETÀ ITALIANA PER IL PROGRESSO DELLE SCIENZE
Anno 101° dalla 1ª Riunione degli Scienziati Italiani

**Estratto dal volume 3° delle «Relazioni» della XXVIII Riunione
della S. I. P. S. (Pisa, 11-15 Ottobre 1939-XVII)**

STAMPATO A TIVOLI NELLO STABILIMENTO DI ARTI GRAFICHE DI ALDO CHICCA

L'azione di diversi catalizzatori nell'idrogenazione del furfurolo

GIULIO NATTA - ROLANDO RIGAMONTI - ENRICO BEATI

del R. Politecnico di Milano

Sommario: *Introduzione — Parte sperimentale — Conclusioni.*

Introduzione.

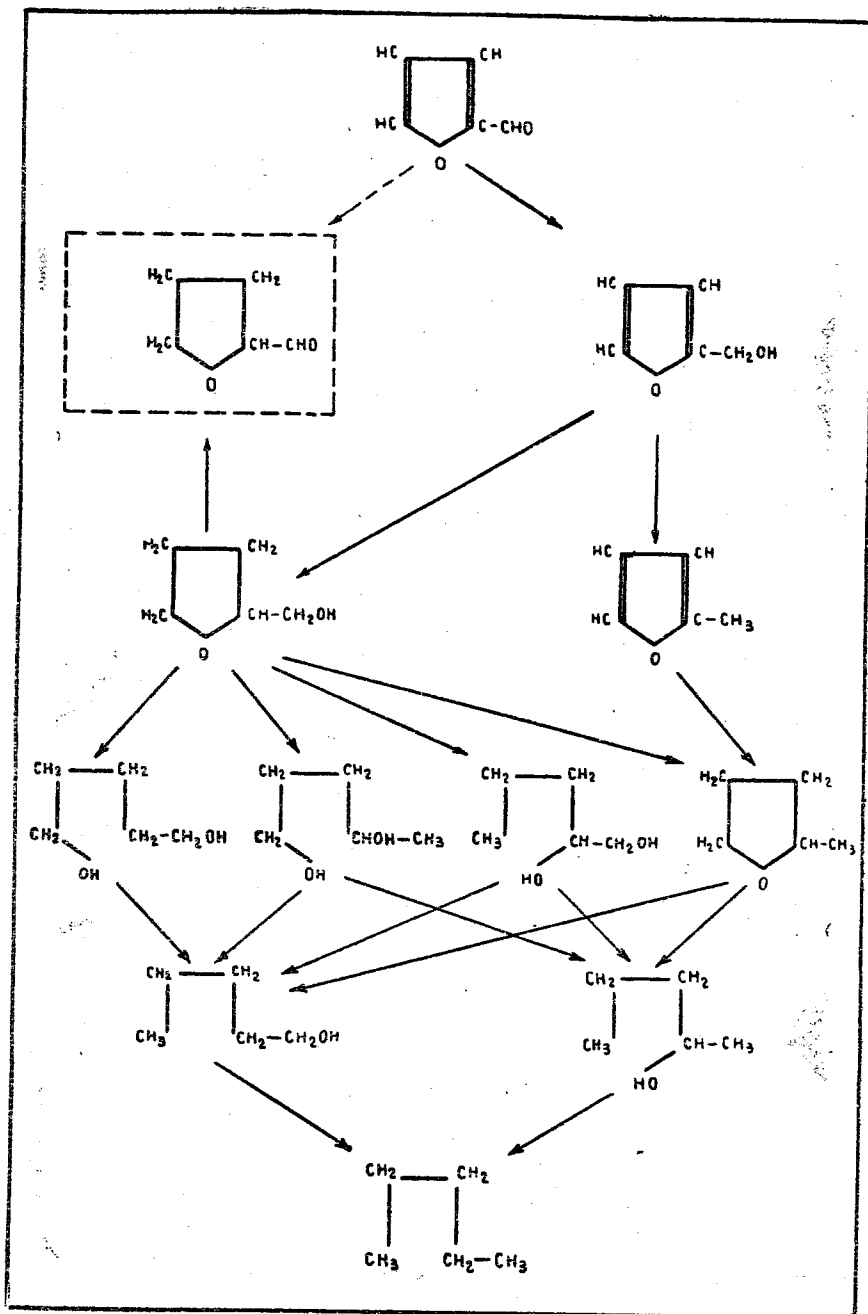
Le diverse iniziative per la produzione del furfurolo che stanno per affermarsi anche nel nostro paese, l'interesse autarchico di tale produzione che può utilizzare svariati residui agricoli di bassissimo valore e di vasta disponibilità, i risultati incoraggianti realizzati in altri paesi, in particolare in U.S.A., nella utilizzazione del furfurolo e dei suoi derivati, rendono oggi particolarmente interessante lo studio dell'utilizzazione del furfurolo non soltanto per il suo impiego diretto o come possibile intermedio per la fabbricazione di resine, coloranti, solventi, ecc. ma anche come materia prima per la produzione di prodotti alifatici da lui ottenibili per idrogenazione spinta.

L'idrogenazione catalitica del furfurolo può portare infatti, a seconda delle condizioni e del grado di idrogenazione raggiunta, alla formazione di sostanze diversissime: alcool furfurilico e tetraidrofurfurilico, glicoli amilenici, metilfurano e tetraidrometilfurano, alcoli amilici, pentano; alcuni di questi più facilmente ottenibili (alcoli furfurilici) vengono anzi già prodotti industrialmente in alcuni paesi (U.S.A.).

Il furfurolo presenta diverse funzionalità (gruppo aldeidico, doppi legami, ossigeno etero) capaci di essere attaccate dall'idrogeno, e ciò spiega come possano generarsi da esso numerosi composti. Il quadro che alleghiamo (fig. 1) mostra in sintesi la loro formazione per successive idrogenazioni dei diversi gruppi funzionali; esso lascia prevedere che a seconda del grado di idrogenazione (quindi della temperatura, pressione durata della reazione) e della attività del catalizzatore, deve essere possibile arrestare la trasformazione del furfurolo ad un determinato stadio o dirigere la reazione nel senso di formare prevalentemente un dato composto od un dato tipo di composti, ad es. solo alcoli furfurilici od in prevalenza glicoli amilenici ecc.

Il primo gruppo che viene intaccato nell'idrogenazione è sempre il gruppo aldeidico. Nessun sperimentatore ha infatti mai ottenuto, per idrogenazione del furfurolo, dell'aldeide tetraidrofurfurilica, che può invece essere ottenuta eventualmente, per deidrogenazione o per ossidazione dell'alcool tetraidrofurfurilico.

Il primo termine della serie dei prodotti di idrogenazione del furfurolo è quindi l'alcool furfurilico, che può essere ottenuto già a temperatura bassa sui 140-150° con i comuni catalizzatori; a temperatura



superiore (verso i 170-180°) si ha l'idrogenazione anche dei doppi legami con formazione dell'alcool tetraidrofurfurilico.

Le ulteriori reazioni: idrogenazione del gruppo alcolico con formazione di metilfurano e di tetraidrometilfurano, rottura del legame dell'ossigeno eterico con formazione di prodotti alifatici (glicoli amile-

nici ed alcoli amilici) avvengono di regola a temperature superiori: tra 250° e 300°, e con qualche catalizzatore attivo anche a temperatura inferiore.

Mentre però è relativamente facile fermare l'operazione alla formazione di alcool furfurilico o tetraidrofurfurilico, quando si spinge l'idrogenazione più oltre si ottiene in generale una miscela dei diversi prodotti. Questa molteplicità di reazioni contemporanee e la difficoltà sperimentale di separazione dei prodotti ottenuti spiega come sia stata ben studiata la prima fase, fino ad alcoli furfurilici e come essa sia già coperta da numerosi brevetti, mentre le fasi successive sono ancora poco studiate.

La letteratura riporta infatti numerosi lavori sulla idrogenazione del furfurolo ⁽¹⁾ e numerosissimi brevetti ⁽²⁾; ma ad eccezione dei lavori di ADKINS e coll. e di un brevetto della SCHERING KAHLBAUM nessuno prende in seria considerazione la formazione di prodotti di idrogenazione spinta, ma solo quella di alcool furfurilico ed in qualche caso di alcool tetraidrofurfurilico.

Fra i lavori riguardanti questa prima fase d'idrogenazione ne ricordiamo due; quello di PADOA e PONTI che per i primi nel 1906 tentarono l'idrogenazione catalitica del furfurolo, su nichel a pressione ordinaria ed a 190°, ottenendo una miscela di diversi prodotti, e quello di G. ROBERTI, l'ultimo apparso sull'argomento, il quale esamina dodici tipi di catalizzatori, molti dei quali citati da brevetti per tale reazione, in

⁽¹⁾ PADOA e PONTI, « R. Accad. Lincei », (5) 15, II, 610, (1906); « Gazz. Chim. It. », 37, II, 108 (1907). — H. PRINGSHEIM e H. NOTH, Ber., 53, 114 (1920). — W. E. KAUFMAN e R. ADAMS, « J. am. chem. Soc. », 45, 3029 (1923). — S. KOMATSU e M. MASUMOTO, « C. Zentralblatt », 1930, II, 2866. — J. S. PIERGE e C. PAAKS, « J. am. chem. Soc. », 51, 3384 (1929). — F. E. BROWN, H. GILLMAN, R.L.V. PEURSEN, « C. Zentralblatt », 1932, II, 1623. — R. CONNOR e H. ADKINS, « J. am. chem. Soc. », 54, 4678 (1932). — G. CALLINGAERT, « Ind. Eng. chem », 26, 878 (1934). — H. E. BURDIG e H. ADKINS, « J. am. chem. Soc. » 56, 438 (1934). — N. T. SCHNIKIN e J. M. TSCHILIKINA, « C. Zentralblatt », 1936, II, 1540. — N. A. ORLOW, O. A. RADSTCHENKO, « C. Zentralblatt », 1936, II, 1540. — G. ROBERTI, « Ann. Chim. appl. », 25, 540 (1935). — N. A. ORLOW, « C. Zentralblatt », 1936, I, 1205.

⁽²⁾ « Soc. An. Distilleries deux Sevres », Brev. fr. 639.756 del 31-1-1927. — « Soc. An. Usines de Melle », Brev. ted. 528.810 del 31-7-1927; brev. fr. 811.695 del 3-1-1936. « Schering Kahlbaum A. G. », Brev. ted. 555.405 del 17-5-1930. — « Quaker Oats Co. », « Oats Co. », Brev. amer. I, 906.873 del 24-6-1928; brev. am. 1.903.850 del 28-2-1927; brev. amer. 2.082.025 del 13-4-1933; brev. amer. 2.094.975 del 18-5-1932; brev. amer. 2.097.493 del 12-2-1934. — « H. Th. Boeme A. G. », brev. ingl. 388.703 del 17-10-1932. « Roehm e Haas Co. », brev. ingl. 410. 148 del 12-8-1932. — « Canadian Industries LTD », brev. canad. 332.643 del 19-5-1931; Brev. canad. 357.280 del 2-10-34. — « E. J. du Pont de Nemours Co. », brev. amer. 1.794.453 del 12-10-1928; brev. Ingl. 392.134 del 27-1-1933; brev. amer. 2.077.421 del 27-5-1930; brev. amer. 2.077.422 del 26-8-1931; brev. amer. 2.077.409 del 16-9-1931. — « Deutsche Hydrierwerke A. G. », brev. fr. 829.113 del 15-11-1937.

particolare il nichel ed il rame puri, ed una miscela equimolecolare di Ni e Cu ottenuti per riduzione degli ossidi, il cromito di rame puro od attivato con cromito di bario, il nichel attivato con Mg O e con $Al_2 O_3$. Dai suoi risultati si ricava che il catalizzatore migliore è il cromito di rame, col quale è possibile ottenere una resa quantitativa in alcool furfurilico.

ADKINS e collaboratori, operando anche a temperatura elevata, hanno spinto più oltre l'idrogenazione, come si è detto prima. Il catalizzatore da essi adoperato è in generale il cromito di rame. Tra i prodotti ottenuti per idrogenazione diretta del furfurolo, operando a 250° , oltre gli alcoli furfurilico e tetraidrofurfurilico, sono presenti il metilfurano, i glicoli amilenici 1.2 ed 1.5 e gli alcoli amilici primario e secondario. Per idrogenazione dell'alcool tetraidrofurfurilico invece Adkins otterrebbe quasi esclusivamente glicol 1.5, con assenza del glicol 1.2, mentre per idrogenazione di quest'ultimo o del metilfurano arriva alla miscela dei due alcoli amilici. Egli non arriva ad ottenere l'ultimo prodotto di idrogenazione, il pentano, che è stato invece ottenuto da ORLOW impiegando come catalizzatore il solfuro di molibdeno ed operando a 300° .

Parte sperimentale.

Noi abbiamo affrontato il problema nel senso più esteso, studiando l'influenza, non solo delle diverse condizioni di lavoro (pressione e temperatura) ma anche quella dei diversi tipi di catalizzatori. Le esperienze eseguite presso il Politecnico di Milano, che tuttora proseguono (già si avvicinano al centinaio), ci hanno chiarito notevolmente l'andamento delle reazioni e ci hanno mostrato quale sia l'importanza dell'agente catalitico.

Sono stati esaminati catalizzatori di diverso tipo, con o senza promotore e su rapporto, a base di metalli ordinariamente considerati a forte (nichel) od a basso potere idrogenante (rame). Come catalizzatore a base di rame molto attivo si è usato il cromito di rame, preparato, secondo un procedimento da uno di noi brevettato ⁽¹⁾, per decomposizione del cromito di rame ed ammonio (contenente una certa percentuale di cromito di bario), in ambiente acquoso sotto pressione. Esso è stato confrontato col prodotto di riduzione a 450° del cromito basico di nichel ottenuto per precipitazione a caldo. In essi il metallo a proprietà catalitica idrogenante opera in presenza di un attivo promotore, l'ossido di cromo, che ha pure proprietà catalitiche, ma prevalentemente nella piro-

(1) G. NATTA e G. ROBERTI, *Brev. it.* 364503, 6 agosto 1938 (8 nov. 1938).

Tab. I. — Idrogenazione del furfurolo.

№ Esperienza	CATALIZZATORE	Durata ore	Temperatura	Pressione atm.	Rese da 100 gr. di furfurolo			
					alcoli furfurillici gr.	glicoli gr.	alcoli amillici gr.	metilfurano e tetraidrometilfurano gr.
2	Cromito di rame	7	200°	155 - 220	53,8	11,6	2,1	7,2
5	»	9	270°	240 - 270	28,4	34,9	7,5	7,-
10	»	8	250°	240 - 320	23,6	25,8	10,6	25,6
11	»	4	270°	240 - 320	20,8	25,8	12,-	31,-
12	»	2	300°	250 - 320	26,4	12,9	14,9	29,4
67	»	7	340-350°	300 - 340	5,6	6,9	32,5	16,-
20	Nichel Raney	1,30'	200°	240 - 270	66,1	—	2,3	3,9
24	» su farina fossile (1)	7	250°	130 - 200	53,8	6,1	—	—
25	» » (1)	1,15'	180°	240	50,-	—	—	—
29	» »	8	300°	140 - 240	20,8	14,6	16,3	14,-
27	80p. Ni - 20p. Cu (1)	6,30'	250°	240 - 300	18,9	23,1	4,8	13,9
28	» »	3,30'	300°	220 - 280	16,-	13,8	19,1	25,5
35	80p. Co - 20p.Ni	6	150°	240 - 270	31,2	28,4	5,1	14,-
38	80p. Ni - 20p.Co	6	250°	240 - 270	24,6	31,-	6,-	11,6
39	» »	3	300°	240 - 260	44,3	17,3	12,6	11,8
40	» »	3	350°	240 - 260	11,-	4,3	19,1	35,4
41	80p. Fe - 20p.Ni	6	250°	240 - 290	42,4	15,5	1,3	19,4
43	» »	6	350°	240 - 280	18,9	2,6	9,7	47,4
44	80p. Ni - 20p. Fe	6	250°	240 - 300	41,-	8,6	4,7	33,6
46	» »	6	350°	240 - 280	36,9	10,7	16,-	14,6

(1) Si sono ottenute contemporaneamente notevoli frazioni di prodotti bollenti sopra i 250°.

scissione. Inoltre si è esaminata una serie di miscele binarie fra metalli a carattere idrogenante (Ni, Co, Cu, Fe) ottenuti per calcinazione e riduzione delle miscele precipitate dei rispettivi idrati. In tali catalizzatori agisce da promotore un metallo e si è quindi in assenza di sostanze ad azione catalitica diversa. Infine si è esaminato il nichel su farina fossile preparato secondo ADKINS ⁽¹⁾ ed il nichel Raney.

Tra i risultati ottenuti, che per la mole dei dati sperimentali comunicheremo dettagliatamente in altra sede, alcuni meritano una menzione speciale. Un catalizzatore particolarmente selettivo si è dimostrato il prodotto di riduzione del *cromato basico di nichel* (vedi fig. 2), col quale anche a 300° (temperatura alla quale con gli altri catalizzatori si avevano

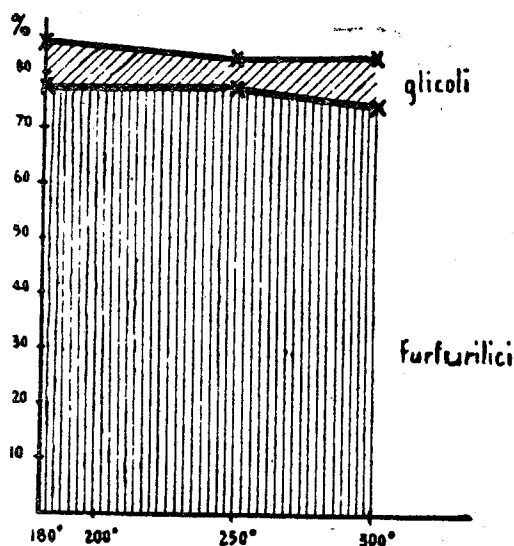


Fig. 2 : Ni—Cr₂O₃

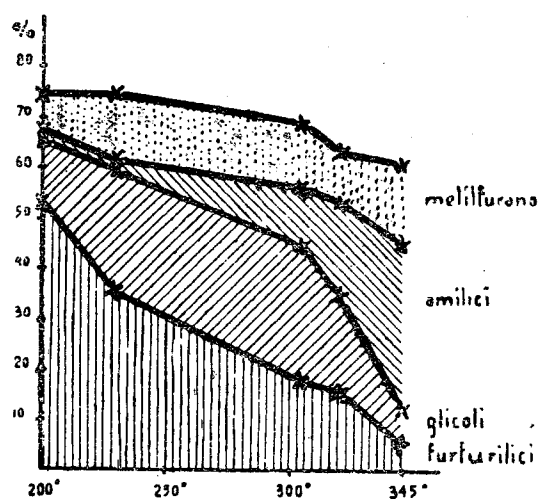


Fig. 3 : Cromito di rame

anche forti prese in prodotti di idrogenazione spinta) si sono ottenuti quasi esclusivamente alcoli furfurilici in proporzione sempre costante (circa l'80%) con piccole quantità di glicoli (circa il 10%) ed assenza di altri prodotti. A temperature più elevate risulta maggiore la percentuale di alcool tetraidrofurfurilico rispetto al furfurilico.

Con *cromito di rame* (vedi fig. 3) si ottengono invece praticamente tutti i prodotti di idrogenazione, però in proporzioni diverse a seconda delle condizioni. Variando la temperatura e mantenendo costante il tempo di reazione la percentuale di metilfurano rimane praticamente costante, mentre gli alcoli furfurilici prodotti a temperatura più bassa si idrogenano a temperatura più alta con formazione di glicoli (in prevalenza 1.2 amilenglicoli). La somma: glicoli più alcoli furfurilici, resta

⁽¹⁾ L. W. COVERT, R. CONNOR, H. ADKINS, « J. Am. Chem. Soc. », 54, 1651 (1932).

perciò quasi costante per un primo intervallo di temperatura (200-230°); a temperature superiori tale somma diminuisce perché i glicoli vengono a loro volta ridotti ad alcoli amilici ed in proporzione tanto maggiore quanto più è alta la temperatura.

Un fatto caratteristico è che dei due alcoli amilici possibili si ottiene con questo catalizzatore soltanto il normale, mentre con altri catalizzatori usati, contenenti nichel, cobalto o ferro si ottiene una miscela dei due isomeri con prevalenza dell'amilico secondario. In una prova d'idrogenazione dell'alcool tetraidrofurfurilico è stato inoltre confermato un risultato di ADKINS, che cioè l'idrogenazione di tale prodotto porta ad una miscela di glicoli, nella quale è in prevalenza il glicol amilenico 1,5, mentre per idrogenazione diretta del furfurolo si ottiene in prevalenza il glicol 1.2.

Il *nichel Raney* (fig. 4) si presta molto bene per ottenere in particolare alcoli furfurilici, permettendo la riduzione anche a bassa temperatura (sotto i 100°). A più alta temperatura la sua attività, come è già noto, tende a diminuire, probabilmente per mancanza di un promotore che lo preservi dall'invecchiamento. Per idrogenazione dell'alcool tetraidrofurfurilico a temperatura alta (300°) si hanno in prevalenza idrosilvano ed alcoli amilici e quasi assenza di glicoli.

Con *nichel su farina fossile* si ottengono in grande prevalenza alcoli furfurilici operando sotto i 250°. Solo a temperatura superiore si può ottenere un'idrogenazione più spinta, con formazione degli altri prodotti, con prevalenza della miscela degli alcoli amilici.

Per idrogenazione dell'alcool tetraidrofurfurilico non si è praticamente osservato formazione di glicoli, ma quasi esclusivamente di alcoli amilici e di metilfurano. Analogo risultato si è ottenuto con *nichel Raney*.

Questa scarsa formazione di glicoli che si osserva operando con questi due ultimi catalizzatori, per quanto molto attivi (*nichel su farina fossile* e *nichel Raney*), nei confronti con la notevole formazione di glicoli che si ha con cromito di rame, è una delle caratteristiche differenze nelle azioni specifiche dei due tipi di catalizzatori. Il cromito di rame possiede una notevole tendenza alla scissione dei legami C-C e C-O a causa della presenza in esso dell'ossido di cromo, tendenza che in questo caso si manifesta nel facilitare la rottura dell'anello furanico a temperatura sotto i 250°. Infatti è molto maggiore la percentuale dei prodotti alifatici che si ottengono con cromito di rame che con i catalizzatori al nichel considerati.

D'altra parte il potere idrogenante del rame è inferiore a quello del nichel. Cosicché alle temperature alle quali con cromito di rame è possibile spezzare l'anello furanico, l'ossidrilico alcoolico non può ancora essere facilmente idrogenato ed in tal caso si può notare una notevole formazione di glicoli. Mentre operando con catalizzatori al nichel, quando si raggiunge

la rottura dell'anello le condizioni di temperatura sono tali che, in presenza di questi attivi catalizzatori idrogenanti, uno dei due ossidrili può facilmente essere idrogenato con formazione di alcoli amilici.

A questa differente proprietà di agire si può forse collegare anche il fatto, già visto prima, che per idrogenazione dell'alcool tetraidrofurfurilico si ottiene, dei due glicoli, in prevalenza l'1.5, mentre dal furfurolo si ottiene l'1.2. Il cromito di rame tende a rompere l'anello furanico prima di saturare i doppi legami, e quindi in condizioni steriche ed energetiche diverse che non quando opera sull'alcool tetraidrofurfurilico. In appoggio a questa ipotesi vanno notati due fatti; anzitutto che, operando con catalizzatori a base di nichel i quali hanno forte potere idrogenante (e

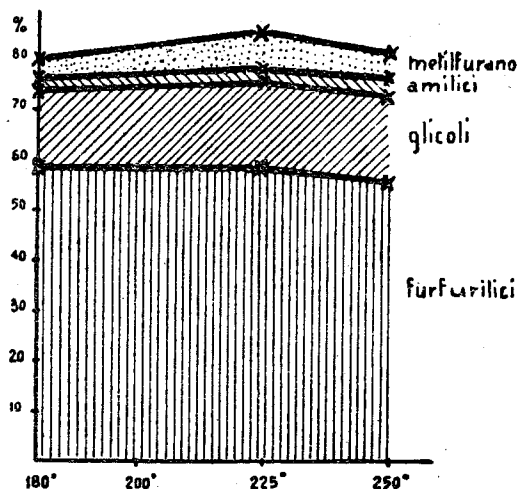


Fig. 4: Nichel Raney

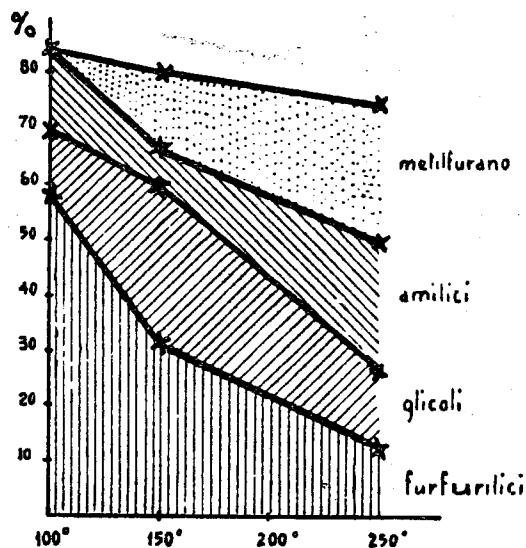


Fig. 5: 20 Ni - 80 Co

quindi attaccano anche a basse temperature i doppi legami fornendo con buone rese alcool tetraidrofurfurilico), si ottiene in prevalenza il glicol 1.5; e ciò a differenza dei risultati ottenuti con cromito di rame. In secondo è luogo da notare che, operando con cromito di rame, non si ottiene una buona resa in alcool tetraidrofurfurilico, ma non appena si eleva un poco la temperatura per tentare di idrogenare i doppi legami si hanno sempre prodotti di rottura del nucleo.

Anche altri catalizzatori, a base di miscele di metalli, hanno dato risultati interessanti.

Molto attivo è il catalizzatore 20p. Ni, 80p. Co (fig. 5), che idrogena a 100° (in ciò risulta paragonabile al nichel RANEY). A tale temperatura si formano praticamente solo alcoli furfurilici e piccole quantità di glicoli. A temperatura superiore diminuisce la quantità di alcoli furfurilici che si idrogenano ulteriormente, cosicché verso i 150° si ottiene un

massimo di produzione di glicoli; a temperatura ancora superiore (250°-300°) anche questi si idrogenano e si ottengono in preponderanza alcoli amilici (in prevalenza il secondario), oltre a metilfurano e tetraidrometilfurano.

Meno caratteristica e meno attiva come catalizzatore è la miscela 80p. *Ni*, 20p. *Co*, che inizia l'idrogenazione solo a temperatura più alta, formando tutti i diversi prodotti di idrogenazione. Aumentando la temperatura fino verso i 350° anche per questo catalizzatore, come per il precedente, aumenta notevolmente la produzione di metilfurano e di alcoli amilici.

Con le miscele *nichel-rame* si sono eseguite finora poche prove.

La miscela 20p. *Cu*, 80p. *Ni* non presenta particolari attività; i risultati con essa ottenuti però si scostano già da quelli ottenuti con catalizzatori a base di solo nichel e si avvicinano, come rese nei prodotti di idrogenazione spinta, ai risultati ottenuti con cromito di rame.

La miscela 20p. *Ni*, 80p. *Cu*, si è dimostrata viceversa praticamente inattiva anche a temperatura elevata (350°).

Particolarmente interessante è la miscela 80p. *Fe*, 20p. *Ni* che non idrogena a bassa temperatura (inizia l'idrogenazione solo verso i 200°) e che fornisce a 250° forti quantitativi di alcoli furfurilici, accanto a piccole percentuali degli altri prodotti di idrogenazione; aumentando la temperatura fino a 350° la percentuale di glicoli e di alcoli amilici si mantiene praticamente costante, mentre gli alcoli furfurilici sono in massima parte idrogenati a tetraidrometilfurano: in prove condotte a 350° si è ottenuto fino il 60% (in volume) di tale composto.

La miscela 80p. *Ni*, 20p. *Fe* non è così attiva: i risultati con essa ottenuti sinora lasciano prevedere un'andamento intermedio tra quelle dei catalizzatori a base di nichel puro e del catalizzatore 80p. *Fe* 80p. *Ni*, sopra indicato.

Tra i prodotti ottenuti in queste idrogenazioni ad alta temperatura abbiamo riscontrato tutti quelli prevedibili, indicati nel quadro di fig. 1. Inoltre, tra i glicoli si è riscontrata una notevole formazione di glicol amilenico 1.4, che non era mai stato riscontrato in precedenza e che può essersi formato per reazione di isomerizzazione per trasposizione. La sua identificazione è stata fatta sia in base al punto di ebollizione che alla sua trasformazione, per disidratazione, nel tetraidrometilfurano.

Abbiamo anche eseguito qualche prova di idrogenazione del tetraidrometilfurano con risultati interessanti. L'idrogenazione ha luogo solo a temperatura elevata, intorno i 300°-320° e porta alla rottura dell'anello con formazione di alcoli amilici; in piccola quantità venne riscontrato anche del pentano normale. Anche qui, come già avevamo osservato in precedenza, il cromito di rame porta prevalentemente alla formazione di alcool amilico normale, mentre i catalizzatori a base di nichel (*nichel*

su farina fossile) portano prevalentemente ad amilico secondario. Inoltre è stato riconfermato quanto già detto precedentemente, che cioè i catalizzatori a base di nichel rompono più difficilmente l'anello furanico che non il cromito di rame (1).

Conclusioni.

In numerose prove di idrogenazione del furfurolo, effettuate con catalizzatori diversi, si è potuto dimostrare la specificità di alcuni di essi, nel senso della prevalente formazione di determinati prodotti, scarsamente ottenibili con altri catalizzatori.

In particolare è da notare la differenza di comportamento tra catalizzatori molto attivi a base di nichel (o altri metalli dell'8° gruppo), quali nichel su farina fossile, nichel Raney, e miscele nichel-cobalto, rispetto a catalizzatori a base di rame (cromito di rame). Quest'ultimo favorisce la scissione dell'anello furanico con formazione di glicoli amilenici, mentre gli altri catalizzatori o limitano l'idrogenazione ad alcool tetraidrofurfurilico, o la spingono oltre (a temperature più elevate) fino a formare alcoli amilici. La resa in glicoli amilenici è in questo caso molto piccola e costituita prevalentemente da glicol 1.5, mentre quella che si ottiene impiegando il cromito di rame è elevata e costituita prevalentemente da glicol 1.2.

È stata inoltre riscontrata nelle frazioni di glicoli la presenza di glicol 1.4 (fino al 40% della frazione glicoli) che non era mai stata individuata da precedenti autori

Un'altra differenza tra i catalizzatori a base di nichel ed il cromito di rame consiste nel fatto che la frazione di alcoli amilici che si ottiene coi primi è formata quasi essenzialmente da amilico secondario (pentanolo-2), mentre quella ottenuta con il secondo è quasi esclusivamente amilico normale.

Il cromito di nichel ridotto, a differenza del cromito di rame, ha poca tendenza a rompere l'anello furanico, e porta quasi esclusivamente alla formazione di alcoli furfurilici, anche a temperatura elevata. Infine tra le diverse miscele binarie tra Ni, Cu, Co, Fe appaiono particolarmente interessanti la miscela 20p. Ni, 80p. Co, che ha una grande attività catalitica pur non presentando una spiccata azione specifica, e la miscela 80p. Fe, 20p. Ni che fornisce elevate rese in metilfurano.

(1) Abbiamo anche voluto provare se il metilfurano ed il tetraidrometilfurano possiedono proprietà antidetonanti: la loro struttura lascia prevedere infatti un numero di ottano abbastanza elevato. Per una miscela contenente metilfurano e tetraidrometilfurano (in proporzioni non determinate, quale si è ottenuta mescolando i prodotti ricavati dalle diverse esperienze) il numero di ottano è risultato di 82; tale determinazione è stata effettuata dal Dott. Ing. BAYAN della Sezione Combustibili del R. Politecnico di Milano.

S I P S

INVIO DELLE PUBBLICAZIONI AI SOCI

Gli « ATTI », la rivista « SCIENZA E TECNICA », e gli eventuali supplementi, del valore complessivo di L. 160, sono inviati gratis ai Soci ordinari (quota annua: L. 30), ovvero ai Soci vitalizi ed ai Soci benemeriti che, una volta tanto, hanno pagato una quota di L. 600 o L. 1000 rispettivamente.

I nuovi Soci della S. I. P. S. non hanno diritto ai fascicoli arretrati, ma soltanto a quelli pubblicati — nell'anno in corso — in data posteriore al versamento della quota sociale. I Soci tempestivamente prenotati hanno diritto a ricevere le « RELAZIONI » integrali delle singole Riunioni sociali ad un prezzo eccezionale di favore, notevolmente inferiore al prezzo normale di vendita.

D I S G U I D I

I fascicoli, eventualmente smarriti, verranno rispediti a titolo gratuito, purché reclamati entro il mese successivo a quello della loro pubblicazione e sempre compatibilmente con la esistenza delle relative scorte. I reclami debbono essere sempre indirizzati alla:
« S. I. P. S. - SEZIONE RECLAMI - ROMA, PIAZZALE DELLE SCIENZE, 7 ».

C A M B I A M E N T O D I I N D I R I Z Z O

Dirigere le notificazioni di cambiamento d'indirizzo, accompagnate da L. 1 in francobolli, alla:
« S. I. P. S. - SEZIONE INDIRIZZARIO - ROMA, PIAZZALE DELLE SCIENZE, 7 ».

P A G A M E N T I

Tutti i pagamenti debbono essere effettuati mediante versamento nel C/C POSTALE N. 1/8410 (S. I. P. S.) - ROMA: PIAZZALE DELLE SCIENZE, 7 — A termine di Legge la ricevuta rilasciata dall'Ufficio postale, debitamente bollata e vistata, comprova il versamento fatto e quindi nessun'altra ricevuta viene rilasciata dalla Società se non appositamente richiesta con il versamento di L. 1 a titolo di rimborso spese.

S E R V I Z I O D I P U B B L I C I T À

Le richieste di Pubblicità debbono essere indirizzate esclusivamente alla
« S. I. P. S. - SEZIONE PUBBLICITA' - ROMA, PIAZZALE DELLE SCIENZE, 7 »



◆ INCISIONE DI DUILIO CABELLOTTI A ROMA ◆