

345408

N. .... del Brevetto

6469

N. .... di Domanda



Mod. C-1.

10

1936

# MINISTERO DELLE CORPORAZIONI

## UFFICIO DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

Nel Registro degli attestati di privativa industriale di questo ufficio è stata iscritta la domanda depositata, coi documenti voluti dalla legge, all' *a. Pref. di Milano* nel giorno *27* del mese di *settembre* 19 *36* alle ore *16* da

*Natta Giulio e Roberti Giorgio e Milano.*

per ottenere un *e* privativa industriale per il trovato designato col titolo: *Procedimento per la fabbricazione dell'aldolide propionico e dell'acetone dal glucosio e da altri zuccheri.*

Il richiedente ha anche dichiarato che, a norma delle Convenzioni internazionali vigenti, intende far valere per le parti conformi al deposito italiano, il diritto di priorità derivante dal primo deposito eseguito in ..... il giorno .....

Roma, li *2* GEN. 1937 Anno *XV* 19 .....

IL DIRETTORE

Domanda N. 6469 1936

PRIV. IND. N.

345408



Descrizione del trovato avente per titolo: 19 1000  
"PROCEDIMENTO PER LA FABBRICAZIONE DELL'ALDEIDE  
PROPIONICA E DELL'ACETONE DAL GLUCOSIO O DA ALTRI  
ZUCCHERI"

del Signori Giulio NATTA e Giorgio ROBERTI di Milano  
ed elettivamente domiciliati presso Ing. F. E. FUMERO  
Corse Magenta 27 - MILANO

La relativamente scarsa frequenza in natura di  
composti aventi una catena di 3 atomi di carbonio è  
la causa del limitato impiego che avevano avuto si-  
nora, in confronto con gli omologhi a 2 e a 4 atomi  
di carbonio, alcuni semplici composti organici quali  
l'alcool propilico, l'acido, l'aldeide propionica ed  
i loro derivati.

Le proprietà di questi composti li renderebbero  
attida a moltissime applicazioni ed in certi casi con  
vantaggio sugli omologhi vicini, qualora fossero no-  
ti dei metodi che ne permettessero una produzione  
economica su scala industriale.  
L'acido propionico può fornire degli eteri inte-  
ressantissimi. Il propionato di butile può sostitui-  
re l'acetato d'amile come solvente. L'alcool propi-  
lico normale, che viene attualmente ottenute in quan-  
tità molto piccole dalle code di distillazione dell'al-

Ufficio della Proprietà Intellettuale  
Il Direttore  
Zengarini  
MINISTERO DEL

cool di fermentazione, deve il suo limitato impiego principalmente alla sua limitatissima produzione. L'aldeide propionica, il cui uso è stato recentemente proposto per la fabbricazione di interessanti prodotti di condensazione come ad es. il metil-trimetilometano per condensazione con l'aldeide formica, veniva prodotta sinora per deidrogenazione dell'alcool propilico normale. La sua importanza veniva però limitata dalla difficoltà di approvvigionamento di alcool propilico normale. A causa di questi importanti nuovi impieghi dell'aldeide propionica e per il suo facile impiego quale materia prima per la produzione di alcool propilico e di acido propionico si presenta interessante un metodo che ne permetta la fabbricazione a partire da materie prime poco costose. Il procedimento che è oggetto del presente brevetto permette appunto di ottenere aldeide propionica adoperando come materia prima il glucosio ed altri zuccheri semplici o miscele di questi ottenuti per idrolisi di polisaccaridi. Il procedimento consiste nell'idrogenare sotto pressione ed a temperatura il più possibile bassa (inferiore ai 350°) detti zuccheri, nel sottoporre il prodotto dell'idrogenazione stessa ad una distillazione frazionata e la

frazione bollente fra i 150° e i 200° ad una disidratazione catalitica. Il prodotto di tale disidratazione risulta costituito prevalentemente dall'aldeide propionica ottenibile ad uno stato di sufficiente purezza mediante una semplice distillazione frazionata. L'operazione più delicata nel procedimento sopra descritto è la idrogenazione catalitica, che deve essere effettuata con particolare cautela per evitare che la idrogenazione proceda troppo oltre con formazione di prodotti a più basso peso molecolare? E' infatti importante condurre l'idrogenazione in modo tale da ottenere prevalentemente del glicol propilenico. In tale caso si formano, come prodotti secondari, piccole quantità di alcool metilico ed etilico che <sup>o</sup>ptende venire separati facilmente per distillazione rappresentano un sotto-prodotto di non notevole interesse.

Per evitare perdite dovute all'ulteriore riduzione del glicol propilenico formato, si è trovato che può convenire condurre la idrogenazione degli zuccheri in modo tale che il glicol propilenico venga sottratto dall'apparecchio di idrogenazione man mano che esse si forma. Si può realizzare ciò facendo circolare l'idrogeno, che occorre per l'idrogenazione attraverso gli zuccheri, che si trovano allo stato fu-

soluzione, e quindi attraverso un refrigerante esterno. La velocità di circolazione dell'idrogeno deve essere tale da permettere che il glicol propilenico venga asportato dall'apparecchio di reazione in fase di vapore insieme all'acqua ed agli alcool basso bollenti formatesi nell'idrogenazione stessa.

Siccome alle temperature alle quali viene condotta l'idrogenazione, il glicol propilenico possiede una tensione di vapore di alcune atmosfere, mentre gli zuccheri non presentano che una pressione di vapore trascurabile, è così possibile separare il glicol dagli zuccheri e dai loro prodotti di idrogenazione meno volatili del glicol propilenico stesso. L'idrogeno di circolazione, che risulta perciò mescolato col vapore acqueo e con i vapori dei prodotti più volatili provenienti dall'idrogenazione, separa per raffreddamento dette sostanze e può venire rimandato nell'apparecchio di reazione mediante una pompa di circolazione o mediante un iniettore azionato da idrogeno a pressione più alta. Il quantitativo di idrogeno necessario a sopperire il consumo deve venire aggiunto per evitare una diminuzione di pressione e se viene compresso ad una pressione maggiore di quella di circolazione, può servire per azionare un iniet-



tore che promuova la circolazione dell'idrogeno. È possibile così realizzare un procedimento continuo secondo il quale gli zuccheri, eventualmente in soluzione, vengono introdotti sull'apparecchio di reazione ed i prodotti di riduzione ne vengono eliminati in modo continuo. Solo quando il contenuto di prodotti secondari non volatili si accumula nell'apparecchio di riduzione oltre un certo limite o quando l'attività del catalizzatore si è troppo ridotta conviene arrestare l'operazione e procedere alla pulizia interna dell'apparecchio di reazione.

Per migliorare il bilancio termico del procedimento e per evitare che l'idrogeno di circolazione, che deve venire raffreddato per condensare i vapori, sottragga troppe calorie all'apparecchio stesso di idrogenazione, si può preriscaldare l'idrogeno entrante nella camera di reazione mediante la miscela di idrogeno e di vapori che ne esce.

Per abbreviare il tempo occorrente alla riduzione occorre impiegare adatti catalizzatori, la cui costituzione ha una notevole importanza nell'andamento del processo; bisogna infatti evitare la presenza di metalli ad azione idrogenante troppo spinta che potrebbero portare ad una formazione di metano o di altri idrocarburi. Risultano particolarmente adatte come

catalizzatori delle masse contenenti del rame o dell'argento finemente suddivisi supportati da ossidi non riducibili, quale, l'ossido cromico, ottenuti per decomposizione o per riduzione di composti, come ad es. del cromato di rame, e per riduzione di miscela di ossidi e loro derivati.

Il liquido da idrogenarsi a contatto col catalizzatore può venire mantenuto in viva agitazione per opera dell'idrogeno di circolazione. Per accelerare ancor più l'idrogenazione, si può mantenere il liquido in viva agitazione mediante un adatto dispositivo meccanico o mediante una pompa di circolazione del liquido.

Un perfezionamento del procedimento, soprattutto vantaggioso per certi zuccheri quale il fruttosio, consiste nell'eseguire la riduzione dello zucchero in due fasi, la prima sino alla formazione dell'alcool esavalente corrispondente. Questa prima fase della riduzione può essere condotta a temperature ed eventualmente a pressioni diverse della seconda. Anche il catalizzatore usato nella prima fase può essere diverso da quello usato nella seconda. Può risultare conveniente nella prima fase usare un catalizzatore contenente nichel od altri metalli dell'ottavo gruppo del sistema periodico, mentre nel-

la seconda fase vanno i catalizzatori di cui sopra  
a base di rame, argento, cromo ecc. (si

Conti procedimenti così descritti si possono ot=  
tenere delle rese in glicol propilenico superio=  
ri al 50%.

La disidratazione del glicol propilenico ad alde=  
de propionica od acetone può essere effettuata (ope=  
rando direttamente sulla frazione bollente tra i 1=  
150° e i 200° proveniente da distillazione fra=  
zionata del prodotto della riduzione. Essa fornisce  
per semplice riscaldamento o preferibilmente per di=  
sidratazione con sostanze disidratanti o per cat=  
alisi a contatto con <sup>(gli od i fosfati)</sup> ossidi di metalli polivalenti  
ad azione disidratante, dell'aldeide propionica con  
rese elevatissime. In certe condizioni si possono  
formare anche notevoli percentuali di acetone.

#### R I V E N D I C A Z I O N I

1) Procedimento per la fabbricazione dell'aldeide  
propionica e dell'acetone caratterizzato dal fatto  
che si sottopone il glucosio od altri esosi, o degli  
idrati di carbonio idrolizzabili ad esosi, ad una  
idrogenazione catalitica a pressione maggiore di quel=  
la atmosferica ed a temperatura compresa tra i 150°  
ed i 380° e che si sottopone la frazione del prodot=  
to di tale idrogenazione bollente tra i 150° e i 200°

ad una disidratazione catalitica.

12) Procedimento come in 1), caratterizzato dal fatto che la idrogenazione avviene in due fasi distinte, di cui la prima fase viene condotta soltanto sino alla formazione prevalente di alcool esa-

13) Procedimento come in 2), caratterizzato dal fatto che la prima fase di idrogenazione viene condotta con un catalizzatore diverso da quello usato nella seconda fase, ad es. con catalizzatore contenente metalli dell'ottavo gruppo del sistema periodico nella prima fase e con catalizzatore contenente metalli del 2° sottogruppo del sistema periodico in unione con ossidi non riducibili a metallo dei gruppi successivi nella seconda fase.

14) Procedimento come in 2) od in 3), caratterizzato dal fatto che la temperatura alla quale viene condotta la prima fase di idrogenazione è inferiore a quella usata nella seconda (ad es. inferiore a 200° nella 1, superiore a 200° nella seconda).

5) Procedimento come i precedenti caratterizzato dal fatto che la riduzione avviene in presenza di un solvente organico.

6) Procedimento come in 1), caratterizzato dal fatto che la riduzione del glucosio o degli altri



zuccheri viene eseguita secondo un procedimento a ciclo continuo facendo circolare l'idrogeno sotto pressione dell'apparecchio di reazione ad un refrigerante ed eventualmente attraverso un intermedio recuperatore di calore, in modo che i prodotti volatili della idrogenazione vengano asportati in fase di vapore insieme all'idrogeno che non ha reagito e separati e condensati poi per raffreddamento, mentre l'idrogeno restante, eventualmente addizionato con altro idrogeno, ritorna nell'apparecchio di reazione, che può contemporaneamente venir alimentato in modo continuo o discontinuo con il glucosio o altri zuccheri da ridursi.

MILANO 28 SETTEMBRE 1936 ANNO XIV°

RT.

ING. F. E. FUMERO

*F. E. Fumero*



Il Segretario

*[Signature]*