



REGNO D'ITALIA
MINISTERO DELLE CORPORAZIONI
UFFICIO DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

BREVETTO INDUSTRIALE N. 373572

Domandato il 23 settembre 1938 — Rilasciato il 28 luglio 1939

*DITTA BOMBRINI PARODI-DELFINO
GIULIO NATTA
ROLANDO RIGAMONTI
ROMA*

**PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI GLICERINA
PER RIDUZIONE DEGLI IDRATI DI CARBONIO
(Classe XXIV)**

E' noto che il glucosio ed altri idrati di carbonio solubili possono venir ridotti per opera dell'idrogeno sotto pressione con formazione di prodotti diversi, glicol propilenoico, alcool metilico, alcool etilico ed anche, secondo alcuni, con formazione di piccole quantità di glicerina.

Secondo Zartmann ed Adkins si ottiene metanolo, alcool, acqua propilenglicol, e frazioni alto bollenti contenenti 1-isopropanolo, 3-ossi-idrofurano e glicoli polivalenti quali il tetraossiesano ed il triossiesano e secondo la «I. G. Farbenindustrie A. G.» si ottiene anche propano e propilalcool.

La quantità di glicerina ottenibile con i procedimenti di idrogenazione sinora noti è sempre piccola e non tale da permettere una impostazione industriale dei procedimenti stessi.

D'altronde i processi fermentativi non consentono che delle rese relativamente basse, che si aggirano sul 30-35% del glucosio impiegato, e che non possono essere aumentate, dato che una parte del glucosio viene distrutto nella formazione di alcool, anidride carbonica, acetaldeide e di altri prodotti secondari.

Il presente ritrovato permette invece di ot-

tenere elevate rese in glicerina, superiori a quelle ottenibili per fermentazione, facendo avvenire la idrogenazione del glucosio in condizioni particolari e con particolari catalizzatori senza formazione di prodotti di idrogenazione spinta, come alcool propilico, alcool etilico, idrocarburi e simili.

E' risultato anzi possibile, variando le condizioni in cui si conduce l'idrogenazione, ottenere dei rapporti diversi tra glicerina e glicol propilenoico, ad esempio condurre la idrogenazione in modo da ottenere più glicerina e meno glicol propilenoico, oppure in modo da non ottenere quasi niente glicerina ed esclusivamente il prodotto di idrogenazione successiva: il glicol propilenoico, con rese praticamente quantitative, senza che si formino prodotti secondari.

Risulta così possibile condurre la idrogenazione in modo da ottenere in prevalenza uno piuttosto che un altro dei prodotti desiderati.

Tali risultati veramente importanti sono stati ottenuti facendo avvenire la idrogenazione ad una temperatura esattamente determinata e sottoponendo i prodotti ad un determinato ciclo lavorativo.

Il processo di cui al presente ritrovato con-

siste nell'idrogenare glucosio od altri idrati di carbonio facilmente trasformabili in glucosio per idrolisi (zucchero di canna, amido, destrina e simili) o prodotti di idrogenazione di questi (sorbito, mannite, e simili) ad una temperatura tra i 200°C. e quella di decomposizione dei prodotti impiegati e preferibilmente inferiore a 270°C., in presenza di opportuni catalizzatori. Il prodotto di idrogenazione viene distillato per separare il glicol propilenico e la glicerina formatasi, ed il residuo è di nuovo idrogenato. Si arriva così ad idrogenare la quasi totalità del prodotto di partenza, senza perdite per reazioni secondarie.

L'operazione di idrogenazione deve essere condotta in presenza di solventi, quali acqua, alcool metilico, alcool etilico od alcoli superiori; preferibilmente alcool metilico ed etilico.

I catalizzatori possono essere di diversa natura ad esempio a base di cromite di rame, preparato ad esempio per decomposizione termica a bassa temperatura di cromato doppio di rame e ammonio, oppure a base di rame e nichelio.

A seconda della temperatura e della durata del riscaldamento è possibile, secondo il processo indicato, variare la quantità di glicol propilenico e di glicerina che si ottengono, nel senso di aumentare la proporzione del primo rispetto alla seconda aumentando la temperatura e la durata dell'idrogenazione.

Una elevata resa di glicerina ad esempio si può ottenere impiegando un catalizzatore molto attivo ad esempio quello contenente rame ottenuto col procedimento Natta-Roberti, e facendo avvenire la idrogenazione a temperatura inferiore ai 250°C. e preferibilmente sui 220-240°C., ma sempre effettuando delle brevi durate di idrogenazione. Questi dipendono anche dal quantitativo di catalizzatore impiegato.

La idrogenazione può essere condotta in modo discontinuo oppure preferibilmente in modo continuo.

Nel primo caso si arresta la reazione dopo 1-5 ore di reazione, a seconda della attività del catalizzatore e della pressione, per raffreddamento o per scarico del prodotto idrogenato dall'apparecchio di reazione. Si separa il catalizzatore eventualmente trasportato ad esempio per filtrazione o centrifugazione, e si distilla il glicol e la glicerina e si rimette in ciclo il residuo eventualmente addizionato a piccole quantità di catalizzatore fresco.

Nel secondo caso l'alimentazione può es-

serè fatta in modo continuo in una colonna resistente ad alta pressione e riscaldata dall'esterno a temperatura costante, ad esempio con vapori condensatisi a temperatura costante. Lo scarico può essere pure continuo o intermittente come pure continuo o intermittente può essere la introduzione di idrogeno per sopperire al consumo.

Nel caso di funzionamento continuo, il catalizzatore può essere fisso e costituito da soluzioni solide di nichel e di rame precipitato su supporto siliceo o alluminoso e il contatto fra questo e il liquido è assicurato dalla circolazione del liquido che viene fatto cadere sul catalizzatore.

Tale sistema presenta dei vantaggi rispetto ai metodi di agitazione con agitatore interno alla camera di reazione ed a quelli basati sullo scuotimento dell'intero apparecchio.

E' necessario, per ottenere notevoli rese in glicerina, estrarre il liquido prima che la idrogenazione sia troppo spinta. Ad esempio sottoponendo una soluzione di glucosio in alcool nel rapporto 1:2 addizionata del 2% di catalizzatore, costituito da cromite di rame ottenuto col metodo Natta-Roberti, ad una idrogenazione a 230°C. per una durata di 3 ore in continua agitazione si ottengono 130 parti di glicerina ogni 100 parti di glicol propilenico contemporaneamente formato, mentre il residuo della idrogenazione risultò per la massima parte trasformato in sorbitto, che può essere rimessa in ciclo e trasformata ancora in glicerina.

A temperature più alte, sui 250°C., si ottiene più glicol propilenico. Ad esempio con saccarosio per successive idrogenazioni, ogni volta con separazione dei prodotti formati, si ottenne per ricupero dei residui una trasformazione di circa il 50% del saccarosio in glicerina e di circa il 50% in glicol. Se invece si idrogena a fondo in una sola operazione di 5 ore a 270°C. si ottiene il 71% di glicol e appena il 6% di glicerina. Il residuo è ancora idrogenabile a glicol e glicerina.

Riducendo la durata della idrogenazione si possono ottenere maggiori rese globali in glicerina e minori in glicol, ma si hanno maggiori spese per la separazione dal solvente e dai residui, presenti in proporzione maggiore.

RIVENDICAZIONI

1) Procedimento per la riduzione di idrati di carbonio o di alcoli esavalenti da loro derivati a miscele di glicerina e glicol propilenico, costituite prevalentemente, da glic-

- 3 -

rina, caratterizzato dal fatto, che le soluzioni di idrati di carbonio o loro derivati vengono sottoposte a più idrogenazioni catalitiche successive e di breve durata operando a temperatura relativamente bassa (200-270°C.) ed eliminando la glicerina formata in ogni operazione di idrogenazione.

2° Procedimento secondo la rivendicazione 1ª, caratterizzato dal fatto che operando con catalizzatori molto attivi si mantiene la temperatura inferiore a 240°C.

3° Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto, che la idrogenazione viene condotta per un tempo breve tale che non oltre la metà del prodotto di partenza sia stato ridotto a glicerina od oltre.

4° Procedimento secondo la precedente rivendicazione 3ª, caratterizzato dal fatto, che la idrogenazione viene arrestata prima che la quantità di glicerina decomposta per ulteriore idrogenazione superi la metà della quantità di glucosio idrogenato a glicerina od oltre.

5° Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il prodotto dell'idrogenazione viene sottoposto a distillazione e rettificazione frazionata a bassa pressione per separare la glicerina formata e che il residuo della distillazione viene rimesso in ciclo per venire ulteriormente idrogenato sotto pressione.

6° Procedimento secondo le precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto, che l'idrogenazione viene condotta in modo continuo alimentando dall'alto l'apparecchio di idrogenazione contenente idrogeno ad alta pressione, e scaricando dal basso il prodotto parzialmente idrogenato, che viene rimesso in ciclo dopo separazione della glicerina e dei suoi ulteriori prodotti di riduzione.

7° Procedimento secondo la precedente rivendicazione, caratterizzato dal fatto che invece di un catalizzatore trasportato si impiega un catalizzatore fisso, contenuto internamente all'apparecchio di idrogenazione, che viene lambito dalla soluzione da idrogenare eventualmente preriscaldata.