

377595
377595
377595

377595

del brevetto

di domanda

Mod. C-1
23/2



MINISTERO DELLE CORPORAZIONI

UFFICIO DELLA PROPRIETA' INTELLETTUALE

Nel registro degli attestati di privativa industriale di questo ufficio è stata iscritta la domanda depositata, coi documenti voluti dalla legge, all nel giorno del mese di 19 alle ore da

- SOCIETA' BOMBRINI PARODI-DELFINO, NATTA Giulio e RIGAMONTI Rolando a Roma
Ufficio verb. 261/198
21 novembre 1938 ore 11.50

- Procedimento per la produzione di glicerina per riduzione degli idrati di carbonio.

per il trovato designato col titolo :

Compl. si
Pr. no Imp. no
Ind. rapo. Barzano & Zanardo in Roma via in Lucina n. 17

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

10493
1938
Domanda n. 377595
PRIV. IND. N.



DESCRIZIONE
a. correde di una domanda di 1° ATTESTATO COMPLETIVO
alla privativa industriale depositata il 23 settem-
bre 1938/XVI, n. di domanda 8611/1938, avente per
titolo: "Procedimento per la produzione di glicerina per ri-
duzione degli idrati di carbonio"
della Società: BOMBRINI PARODI-DELFINO
e dei Signori: Giulio NATTA e Rolando RIGAMONTI.

La presente domanda di 1° Attestato Comple-
tivo costituisce un chiarimento e una integrazione
della domanda principale di brevetto n. 8611/1938
depositata il 23 settembre 1938/XVI.

E' noto che il glucosio ed altri idrati di
carbonio possono venir ridotti per opera dell'idroge-
no sotto pressione con formazione di prodotti diver-
si, glicol propilenico, alcool metilico, alcool etil-
lico ed anche, secondo alcuni, con formazione di
piccole quantità di glicerina.
Secondo Zartmann ed Adkins (I. Am. Chem.
Soc. 55, 4559, 1933) si ottiene, metanolo, alcool,
acqua, propilenglicol, e frazioni alte bollenti con-
tenenti 1-ossietil-3-ossi-idrefurano e glicoli po-
livalenti quali il tetraossiesano ed il triossiesano.

no e secondo la "I. G. Farbenindustrie A. G." si ottiene anche propano e propilalcol (Brev. It. 291.568 del 23.8.1930).

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 per la produzione di glicerina.

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 in pratica essere aumentate, dato che una parte del glucosio viene distrutta nella formazione di alcool, anidride carbonica, acetaldeide e di altri prodotti secondari.

Il presente ritrovato permette invece di ottenere elevate rese in glicerina, superiori a quelle ottenibili per fermentazione, facendo avvenire la idrogenazione del glucosio od altri zuccheri ed idrati di carbonio in condizioni particolari e con particolari catalizzatori senza formazione di prodotti di idrogenazione spinta, come alcool propilico, alcool etilico, idrocarburi, ecc.

E' risultato anzi possibile, variando le condizioni in cui si conduce l'idrogenazione, otte-

nere

pil

mo

ni

g

2

68 nere dei rapporti diversi tra glicerina e glicol propilenico, ad esempio condurre la idrogenazione in modo da ottenere più glicerina e meno glicol propilenico, oppure in modo da non ottenere quasi niente glicerina ed esclusivamente il prodotto di idrogenazione successiva: il glicol propilenico, 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 consiste nell'idrogenare glucosio od altri idrati di carbonio facilmente trasformabili in glucosio per idrolisi (zucchero di canna, amido, destrina, cellulosa ecc.) o prodotti di idrogenazione di questi (sorbito, mannite, ecc.) ad una temperatura superiore ai 200°C, 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 nuove 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 od 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.

Attivi catalizzatori di quest'ultimo tipo possono essere ottenuti per riduzione di soluzioni solide ottenute per coprecipitazione di idrossidi o di carbonati basici o di ossalati od altri sali organici di rame e nichelio o di rame e cobalto. Le soluzioni solide tra i sali o tra gli idrossidi isomorfi possono venire introdotte nella camera di reazione anche senza previa riduzione.

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 (domanda di brev. Ital. n. 7330/38 del 6 agosto 1938), 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. Queste 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 esse-

re 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 continua o intermittente può essere la introduzione di idrogeno per seppirire al consumo.

Nel caso di funzionamento continuo, il catalizzatore può essere fisso e costituito da soluzioni solide di nichel e di rame precipitate su supporti silicee e alluminose e il contatto fra queste 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. E' opportuno che l'idrogenazione venga arrestata prima che la quantità di glicerina decomposta per ulteriore idrogenazione superi la metà della quantità di glucosio idrogenato a glicerina ed oltre. E' possibile realizzare ciò più facilmente se l'idrogenazione viene condotta in

modo
posto
bassa
che
cio
si
co

2

ente
mpe-
lasi
e
r-
r
-
-
modo che il prodotto dell'idrogenazione venga sottoposto a distillazione e rettificazione frazionata a bassa pressione per separare la glicerina formata e che il residuo della distillazione venga rimesso in ciclo per venire ulteriormente idrogenato sotto pressione. Ad esempio sottoponendo una soluzione di glucosio in alcool nel rapporto 1 : 2 addizionata del 2 % di catalizzatore, costituito da cromite di rame ottenute col citato metodo Natta-Roberti, ad una idrogenazione a 230°C per una durata di 3 ore in continua agitazione si otterranno 130 parti di glicerina ogni 100 parti di glicol propilenico contemporaneamente formate, mentre il residuo della idrogenazione risultò per la massima parte costituito da sorbite, che può essere rimessa in ciclo e trasfermata ancora in glicerina.

A temperature più alte, sui 240°-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.

La separazione della glicerina può essere effettuata come si è già accennato per distillazione o meglio rettificazione a bassa pressione; prima si separa il solvente più volatile, poi il glicol propilenico, ed infine la glicerina. Il residuo della idrogenazione può venir nuovamente sottoposto a idrogenazione da solo e in miscela con gli idrati di carbonio da idrogenarsi.

Il processo può essere reso continuo con grande vantaggio per il suo rendimento termico ed economico, introducendo i prodotti da idrogenarsi in modo continuo, in una colonna o in una serie di tubi resistenti alla pressione, alimentati da una estremità, (ad esempio dall'alto), mentre dall'altra estremità, (ad esempio dal basso) si scaricano pure in modo continuo i prodotti dell'idrogenazione, che possono essere sottoposti in seguito ad una rettificazione pure continua.

Il residuo della rettificazione in tal ca-



se può essere introdotta, pure in modo continuo, negli apparecchi di idrogenazione.

Il catalizzatore può essere mescolato in forma polverulenta e mantenute sospese nel liquido da idrogenarsi oppure, e preferibilmente nel caso che si impieghi una soluzione diluita o un prodotto molto puro, si possono adoperare catalizzatori fissi col vantaggio che si semplifica il procedimento evitando la separazione del catalizzatore sospeso dal prodotto di idrogenazione. In tal caso i catalizzatori fissi, contenuti internamente all'apparecchie di idrogenazione, sono lambiti dalla soluzione da idrogenare, eventualmente preriscaldata.

E' possibile anche idrogenare degli idrati di carbonio non solubili, ad esempio dei polioxi, amido cellulosa, legne ecc.

In tal caso il catalizzatore deve essere trasportato e mantenuto in sospensione insieme all'idrate di carbonio in un liquido acquoso o idrealcolico, mantenuto in agitazione. Tale caso sarebbe da ricondursi ai precedenti qualora l'idrolisi dei polioxi preceda l'idrogenazione, ma presenta il vantaggio di ridurre il numero delle operazioni.

RIVENDICAZIONI :

1. Procedimento per la riduzione di idra-

ti di carbonio e di alcoli esavalenti da loro derivati a miscele di glicerina e glicol propilenico, stituite prevalentemente da glicerina, caratterizzate dal fatto, che le soluzioni o sospensioni 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 precedente rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto, che operando con catalizzatori molto attivi si mantiene la temperatura inferiore a 240°C.

3. Procedimento secondo le precedenti rivendicazioni 1 e 2, 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 3, 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 precedenti ri-

vendicazioni
il prodotto
distillazi
pressione
residuo
per ver
dicaz
drog
tar
pa
t

loro derivazioni da 1 a 4, 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. Processo secondo le precedenti rivendicazioni da 1 a 5, caratterizzato dal fatto, che l'idrogenazione viene condotta in modo continuo alimentando da una estremità (ad esempio dall'alto) l'apparecchio di idrogenazione contenente idrogeno ad alta pressione, e scaricando dall'altra (ad esempio 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 6, applicabile particolarmente al caso di idrati di carbonio solubili, 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.

8. Procedimento come le rivendicazioni da 3 a 6, caratterizzato dal fatto, che impiegando del-

le sostanze contenenti degli idrati di carbonio non solubili, quali l'amido, la destrina, la cellulosa, il legno ecc. questi vengono mantenuti durante l'idrogenazione in sospensione insieme al catalizzatore in un liquido acquoso od idroalcolico.

9. Procedimento secondo le precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto che come catalizzatore si impiega una soluzione solida di idrossidi o di sali riducibili di rame e nichelio e cobalto.

10. Procedimento come la rivendicazione 9), caratterizzate dal fatto, che le soluzioni solide tra idrossidi e sali riducibili di rame e nichelio e cobalto vengono introdotte nell'apparecchio di reazione senza essere previamente ridotte.

Roma, 21 NOV. 1938 Anno XVII
p. BOMBINI PARODI-DELFINO, Giulio NATTA e Rolando RIGAMONTI.

p. Ing. Barzanò & Zanardo.

proll

Il Segretario



Quirino