

N. **382799** del brevetto  
**3838** di domanda



N. **1940**  
**20**

# MINISTERO DELLE CORPORAZIONI

## UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

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 \_\_\_\_\_

- NATTA Giulio e BEATI Enrico  
a Milano

**3838 - 1940**

Milano verb. 447/1350  
21 maggio 1940 ore 15

- Procedimento per la fabbricazione e purificazione dei polialcoolici sintetici.

per il trovato designato col titolo: \_\_\_\_\_

- Comp. no  
- Pr. no Imp. no  
Ind. rapp. F. E. Fumero in Milano Corso Magenta n. 27

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 \_\_\_\_\_

**20**

Roma, li **12 SET. 1940** Anno XVIII, - Anno \_\_\_\_\_

IL DIRETTORE

f.º Zengarini

Nome e domicilio del rappresentante \_\_\_\_\_

Domanda N. 3830 /1940

BREV. INV. N. 382709



Descrizione del trovato avente per titolo:

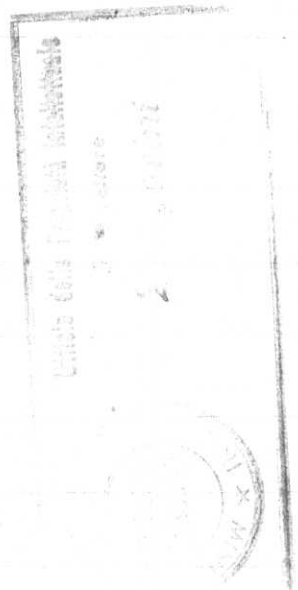
"PROCEDIMENTO PER LA FABBRICAZIONE E PURIFICAZIONE  
DEI POLIALCOOLI SINTETICI" di Giulio NATTA e Enrico

BEATI a Milano, elettivamente domiciliati presso

l'Ing. F. E. Zennaro, Corso Magenta 27, Milano.

La fabbricazione di alcoli polivalenti per condensazione delle aldeidi in presenza di sostanze di natura basica non porta mai a rese prossime alle teoriche, non soltanto a causa delle reazioni secondarie che accompagnano la reazione principale, ma anche perchè certe impurezze presenti e derivate dagli stessi polialcooli impediscono la separazione degli alcoli polivalenti allo stato puro.

Ad esempio nella condensazione della acetaldeide con le molecole di formaldeide in presenza di calce si ottengono delle soluzioni che dopo neutralizzazione, concentrazione, cristallizzazione frazionata e ricristallizzazione forniscono solo al massimo il 60% di pentaeritrite a punto di fusione vicino a 250°, mentre una parte della pentaeritrite rimane contenuta in un prodotto a punto di fusione 180°/200° proveniente dalle successive concentrazioni e cristallizzazioni ed un'altra parte rimane negli scioggetti non cristallizzabili. I tentativi di recupera-



re della pentaeritrite pura da tali prodotti hanno dato sempre scarsi risultati. Il ricupero non è completo e la pentaeritrite ottenuta ha un basso punto di fusione e non si presta per quelle applicazioni della pentaeritrite che richiedono un prodotto puro, ad es. per la nitratura o per la fabbricazione di resine sintetiche trasparenti.

Il procedimento formante oggetto del presente trovato permette invece di elevare notevolmente la resa e la purezza degli alcoli polivalenti puri ottenibili dalla condensazione delle aldeidi. Esso consiste nel sottoporre le soluzioni impure dei polialcoli ad un processo di riduzione catalitica. Molto efficace risulta ad esempio la idrogenazione con idrogeno gassoso in presenza di catalizzatori solidi fissi, oppure mantenuti in sospensione nella soluzione da idrogenare. La temperatura deve preferibilmente non superare i 250°, altrimenti la idrogenazione può essere troppo spinta e portare a perdita del prodotto desiderato. E' preferibile, affinché la idrogenazione avvenga con sufficiente rapidità, operare sotto elevata pressione di idrogeno, ad es. di decine o meglio di centinaia di atmosfere.

Terminata la idrogenazione la soluzione dei polialcoli separa per raffreddamento o per concentra-

zio  
re  
ta  
s  
o

zione i polialcooli ad uno scarto notevole di purezza. Ad esempio se si parte da 10 Kg. di una pentaeritrite di scarto, avente una temperatura di fusione di 180°-200°, che non si lascia purificare per dissoluzione e ricristallizzazione e la si sottopone alla idrogenazione in soluzione acquosa concentrata a 230° in presenza di catalizzatori costituiti da Nichel su farina fossile e con idrogeno a 150 Atm. si ottiene, in massima parte per semplice raffreddamento della soluzione idrogenata, la separazione di 60-70 Kg. di pentaeritrite sotto forma di bellissimi cristalli che centrifugati e seccati presentano un punto di fusione di 252°. Per spiegare tale elevata resa in pentaeritrite bisogna ammettere che in tali trattamenti anche la dipentaeritrite si trasforma in pentaeritrite, fenomeno che appare veramente sorprendente che sia favorito dalla presenza d'idrogeno e di catalizzatori idrogenati.

Invece di sottoporre alla idrogenazione la pentaeritrite di scarto od i residui provenienti dalla cristallizzazione delle acque madri della produzione della pentaeritrite è anche possibile sottoporre alla idrogenazione tutta la pentaeritrite greggia. In tal caso si facilita la produzione di una pentaeritrite pura ad alto punto di fusione potendosi così

ottenere con grande facilità la massima parte della pentaeritrite con una temperatura di fusione 250-255°. Inoltre la resa di tutto il processo di fabbricazione della pentaeritrite si eleva di 10-20% rispetto al quantitativo che si otterrebbe senza ricorrere alla idrogenazione, perchè si riesce ad ottenere come pentaeritrite pura quella parte di pentaeritrite che non è ordinariamente purificabile e che è combinata sotto forma di altri composti (dipentaeritrite).

Per spiegare tale aumento di resa bisogna pensare che durante le condensazioni delle aldeidi per la fabbricazione della pentaeritrite si formino oltre alla pentaeritrite altri prodotti di condensazione di natura etera od acetale od altri derivati della pentaeritrite che vengono decomposti o trasformati in pentaeritrite per idrogenazione. I prodotti di riduzione delle impurezze presenti o di contemporanea idrolisi dei derivati della pentaeritrite non impediscono la cristallizzazione della pentaeritrite, che così è ottenibile in stato di grande purezza ed in maggiore proporzione.

Quanto è stato detto per la pentaeritrite vale anche per altri polialcooli solidi ottenuti sinteticamente per condensazione delle aldeidi ad es. per il metriolo (metiltrimetilolmetano) ottenuto per



condensazione dell'aldeide formica con l'aldeide propionica. In tutti questi casi l'effetto della idrogenazione è veramente sorprendente ed anche non prevedibile.

Affinchè sia possibile ottenere tali ottimi risultati è necessario operare a temperature non troppo alte, altrimenti la pentaeritrite e gli altri polialcoli vengono essi stessi idrogenati con formazione di alcoli monovalenti (ad es. alcool metilico e propilico) o addirittura di idrocarburi. Tale pericolo si verifica soprattutto facilmente con catalizzatori troppo attivi (ad es. a base di nichelio, platino, cobalto, ferro) meno facilmente con catalizzatori a base di rame. E' possibile però evitarlo completamente se si opera a temperature relativamente basse ( $180^{\circ}$ - $250^{\circ}$ ) oppure con brevi tempi di contatto.

Oltre che la idrogenazione catalitica può risultare anche efficace la idrogenazione elettrolitica, specialmente con catodi che presentino elevata sovratensione rispetto all'idrogeno quali il piombo puro, lo zinco, il mercurio, ecc. E' necessario in tale caso evitare mediante opportuni dispositivi ad es. con diaframmi, oppure con adatti sistemi di circolazione di soluzioni, che le soluzioni dei polial-

cooli possano subire una ossidazione anodica che porterebbe ad un abbassamento delle rese. Risulta però molto più efficace la idrogenazione catalitica con idrogeno sotto pressione.

Nel caso che le aldeidi (ad es. l'aldeide acetica o propionica) vengano ottenute per deidrogenazione catalitica dei rispettivi alcoli, è possibile usare per la idrogenazione l'idrogeno sottoprodotto della deidrogenazione stessa, che è già per lo più sufficientemente puro o comunque facilmente purificabile.

Tanto nel caso della riduzione elettrolitica che catalitica la idrogenazione può essere effettuata in modo continuo.

Nel caso della idrogenazione catalitica, la soluzione preriscaldata dei polialcooli greggi può essere introdotta in modo continuo, insieme ad idrogeno ed al catalizzatore trasportato, in un tubo od in una serie di tubi di idrogenazione, riscaldati ad es. con vapore indiretto a 10-12 atm., dimensionando il diametro e la lunghezza dei tubi e la velocità di iniezione dell'idrogeno e delle soluzioni in modo tale che nei tubi stessi si abbia intimo contatto tra catalizzatore, soluzione ed idrogeno e che la soluzione giunga completamente idrogenata all'altra

estremità del tubo o dei tubi di idrogenazione.

Il consumo di idrogeno risulta molto piccolo ed è veramente sorprendente l'importanza e bontà dei risultati ottenibili in confronto con la semplicità del procedimento e scarso consumo di idrogeno. Il catalizzatore sospeso nella soluzione idrogenata può essere separato per centrifugazione dalla soluzione dei polialcooli e rimesso in ciclo. Il suo consumo per perdite fisiche o per il rinnovo dopo un lungo tempo di impiego risulta molto piccolo.

#### RIVENDICAZIONI

1) Procedimento per la produzione e purificazione di polialcooli solidi ottenuti per condensazione delle aldeidi caratterizzato dal fatto che i prodotti di condensazione vengono sottoposti in soluzione ad un processo di riduzione con idrogeno.

2) Procedimento come in 1) in cui vengono sottoposte alla riduzione con idrogeno le soluzioni ottenute per dissoluzione dei polialcooli grezzi impuri ottenuti per cristallizzazione o evaporazione delle soluzioni risultanti dalla condensazione alcalina delle aldeidi.

3) Procedimento come in 1) o 2) nel quale la riduzione viene effettuata per idrogenazione catalitica con idrogeno in presenza di un catalizzatore so-



lido a proprietà idrogenanti ed a temperature inferiori ai 250°.

4) Procedimento come in 3) nel quale la idrogenazione viene effettuata sotto pressione di alcune decine o centinaia di atmosfere di idrogeno ed a temperature di 180°-230°.

5) Procedimento come in 1) a 4) nel quale si sottopono<sup>gono</sup> alla idrogenazione delle soluzioni di pentaeritrite greggia ottenuta per condensazione dell'aldeide formica con aldeide acetica per ottenere mediante cristallizzazione della soluzione la pentaeritrite ad uno stato più puro e con più alto punto di fusione e con più elevate rese.

6) Procedimento come in 1) a 5) nel quale la idrogenazione viene effettuata con soluzione di un solvente contenente gruppi idrossilici.

7) Procedimento come in 1) a 6) nel quale la idrogenazione viene effettuata in soluzione acquosa.

8) Procedimento come in 1) a 7) nel quale la idrogenazione viene effettuata con catalizzatori fissi o trasportati contenenti metalli od ossidi metallici aventi proprietà catalitiche idrogenanti.

an. Milano 2 | Maggio 1940 XVIII

p IL DIRETTORE



M. DE LUCA  
*[Handwritten signature]*