

N. 360585

del brevetto

MOD. C-1

334

N.

di domanda



12

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 _____ nel giorno _____ del mese di _____ 19 _____ alle ore _____ da _____

- NATTA Giulio e BACCAREDDA 2834 - 1938

Mario a Milano

Milano verb. 49865
25 marzo 1938 ore 9

- Procedimento per la polimerizzazione delle olefine.

per

il trovato designato col titolo: _____

• Compl. no

• Pr. no Imp. no

• Ind. rapp. F. E. Numero 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 _____

Roma, di _____

19 _____ - Anno _____

IL DIRETTORE



Descrizione del trovato avente per titolo:

"PROCEDIMENTO PER LA POLIMERIZZAZIONE DELLE OLEFINE"

del Sigg. Giulio NATTA e Mario BACCAREDDA a

Milano, ed elettivamente domiciliati presso Ing.

F. E. FUMERO, Corso Magenta 27 - MILANO -

E' noto che le olefine gassose possono polimerizza-
re in presenza di una fase liquida (acido solforico
e fosforico) per fornire dei polimeri liquidi. Recen-
tamente sono stati elaborati dei procedimenti che
consentono di ottenere miscele di polimeri abbastan-
za ricche di prodotti volatili. Dal punto di vista
pratico interessa soprattutto il potere polimerizzare
l'isobutilene o le miscele di questo con altre olefi-
ne in modo selettivo per produrre il suo dimer:

l'isottene. Quest'ultimo è facilmente idrogenabile
ad isottano, idrocarburo ad elevate proprietà antide-
tonanti, che lo rendono un carburante prezioso per
aviazione, per la maggiore resa che forniscono i mo-
tori ad alto rapporto di compressione.

La maggior parte dei processi sinora industrial-
mente adottati sono condotti in presenza di una fase
liquida, costituita da acidi forti, che agiscono da
catalizzatori. Tali catalizzatori si alterano con
il tempo e danno una attività catalitica mediocre se



diluiti, mentre portano alla formazione di prodotti
alto bollenti (polimeri più elevati) se concentrati.
Malgrado questi ed altri inconvenienti i processi con
catalizzatore liquido si sono diffusi per la polime-
rizzazione delle olefine dei gas di cracking del pe-
trollo, per il grande interesse che presenta tale
produzione. Anche i processi, derivati dai preceden-
ti, basati sull'impiego di un supporto solido imbevun-
to del catalizzatore liquido, come pure quelli basati
sull'impiego di catalizzatore solido (floridina, al-
lumina, alogenuri metallici, ecc.) o sull'impiego di
alte pressioni, presentano analoghi inconvenienti:
bassa attività catalitica, predominio di polimeri ad
elevato punto di ebollizione, se non addirittura so-
lidi, nel prodotto.

Il procedimento formante oggetto del trovato evita
gli inconvenienti della polimerizzazione in fase li-
quida, perchè viene alterato operando in fase gassosa
ed adoperando un catalizzatore gassoso. Inoltre questo
procedimento permette di condurre la reazione in modo
continuo nonchè di regolare esattamente i tempi di
contatto e le temperature, in modo da realizzare rese
determinate, e di limitare nel modo voluto la forma-
zione di polimeri superiori al dimero..

Come catalizzatori si possono adoperare acidi vo-

lati
cond
in p
ne d
esen
clor
pure
ture
soci
I
side
lizi
ben
è p
sca
non
si
co
cien
dric
cild
chi
ness
non
p

latili oppure sostanze che alla temperatura e nelle condizioni in cui avviene la reazione, si dissociano in prodotti a reazione acida, e formano con le olefine dei composti gassosi facilmente dissociabili. Ad esempio si può adoperare come catalizzatore l'acido cloridrico gassoso, od altri acidi alogenidrici, oppure il cloruro di isobutilene, operando a temperature alle quali questo composto è notevolmente dissociato.

L'attività del catalizzatore gassoso viene considerevolmente esaltata dalla presenza di un catalizzatore solido ad es. ossido di alluminio, caolino, bentonite, ossido di cromo, di torio e analoghi. Però è preferibile che il catalizzatore solido non reagisca sensibilmente con il catalizzatore gassoso, per non abbassarne l'attività o la durata. Nel caso che si usi come catalizzatore gassoso l'acido cloridrico e come catalizzatore solido l'allumina è sufficiente a tale scopo che l'allumina e l'acido cloridrico siano stati preventivamente essiccati; ciò facilita anche la scelta del materiale per l'apparecchiatura di reazione. In tali condizioni non si ha nessuna formazione di cloruro di alluminio, e quindi non si può attribuire ad esso l'azione catalitica.

Per mantenere costante la temperatura di reazione

in modo da ottenere rese prossime alle teoriche di equilibrio alla temperatura desiderata, la reazione può essere condotta mantenendo il catalizzatore in tubi di relativamente piccolo diametro, avvolti da un fluido che bolle a temperatura costante. I gas reagenti possono così essere facilmente preriscaldati sino a temperature vicine a quelle di reazione, e questa non può così superare notevolmente, malgrado la esotermicità della reazione, la temperatura di ebollizione del fluido termostatico. La quantità di catalizzatore gassoso, e i tempi di contatto sono piccolissimi qualora la temperatura sia superiore a 150° e ad es. tra i 170° e i 200°.

Il catalizzatore gassoso può rientrare in ciclo, insieme alle olefine non trasformate dopo separazione attraverso condensazione per semplice raffreddamento delle olefine polimerizzate.

La combinazione di certi catalizzatori con le olefine (ad es. dell'acido cloridrico coll'isobutilene per formazione del corrispondente cloruro) può essere praticamente evitata operando con basse concentrazioni del catalizzatore gassoso e ad alte temperature. La eventuale formazione di piccole quantità di tali prodotti intermedi (che nel caso dell'acido cloridrico sono più volatili dei polimeri) non ri-

sulta
medi
colle
catal
Con
otten
passa
zione
propo
es. s
cende
tare
altit
ca 14.
sce) r
il var
lore s
calore
prende
gas ca
Nel
dell' s
di rea
ne di
Il



sulta d'altronde dannosa, perchè tali prodotti intermedi possono essere reintrodotti in ciclo insieme alle olefine inalterate ed agire essi stessi da catalizzatori.

Con appropriate durate di contatto si riesce ad ottenere elevate rese di polimerizzazione ad ogni passaggio (dal 30 al 60% a seconda della concentrazione del catalizzatore gassoso) pur limitando la proporzione dei polimeri più elevati del dimero, ad es. a meno del 15% del prodotto polimerizzato. Riducendo ancora il tempo di contatto si riesce ad evitare, quasi completamente, la formazione di polimeri alti. A causa dell'elevato calore di reazione (circa 14.000 cal. per molecola di isobutilene che reagisce) una elevata velocità di passaggio del gas offre il vantaggio di evitare un eccessivo sviluppo di calore sub catalizzatore. Con opportuni scambiatori di calore è possibile anche in questo caso sopperire al preriscaldamento del gas con il calore sensibile dei gas catalizzati senza apporto di calore per altra via.

Nel caso che si adotti come fluido termostatico dell'acqua, è possibile utilizzare in parte il calore di reazione per la produzione di vapore alla pressione di alcune atmosfere.

Il catalizzatore gassoso può rientrare in ciclo

con le olefine inalterate; ma se queste contengono prodotti non polimerizzabili che si accumulano e che si vuole eliminare dai gas in circolazione mediante scarico parziale di essi, è possibile egualmente separare il catalizzatore con metodi fisici. Ad esempio, nel caso che il catalizzatore sia acido cloridrico è possibile assorbirlo completamente per lavaggio dei gas con acqua in controcorrente.

L'attività del catalizzatore solido può sensibilmente attenuarsi coll'andare del tempo, a causa del deposito che si forma su di esso di piccole quantità di polimeri elevatissimi solidi. Però lo si può facilmente e completamente rigenerare per calcinazione all'aria.

Tra le diverse olefine, quelle a catena ramificata aventi il doppio legame unito ad un atomo di carbonio terziario, reagiscono molto più facilmente delle altre, e ciò consente di condurre la polimerizzazione in modo selettivo, qualora si usino miscele di più olefine. Ad esempio, da miscele di isobutilene, butilene e propilene si riesce ad evitare completamente che il propilene e i butilene a catena normale reagiscano tra di loro. Si riesce così, anche da miscele complesse, ad ottenere un polimero liquido costituito prevalentemente da isotene.

