

N. 360585

del brevetto

MOD. C-1

334

N.

di domanda



# MINISTERO DELLE CORPORAZIONI

## UFFICIO DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

12

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) i  
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 sul 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.

L'isottene è facilmente idrogenabile ad isottano per idrogenazione, sia in fase liquida che in fase gassosa, con rese praticamente quantitative.

Il procedimento ora descritto può venir impiegato perciò con grande vantaggio sugli altri procedimenti per la produzione di isottano dai gas di cracking, oppure dalle olefine ottenibili per disidratazione degli alcoli superiori al metilico prodotti per sintesi dal gas d'acqua.

Siccome per sintesi del gas d'acqua con catalizzatore alcalinizzati si ottengono miscele di alcoli superiore del metilico, contenenti notevoli proporzioni di alcool isobutilico, è possibile per deidratazione catalitica ottenere con rese elevatissime dei gas molto ricchi di isobutilene. Mediante polimerizzazione selettiva si ottiene poi da questo dell'isottene praticamente puro.

Risulta così la possibilità di ottenere dell'isottano dal gas d'acqua attraverso la sintesi dell'alcool isobutilico, con un procedimento che fornisce un carburante più pregiato e con un minimo consumo di materie prime, che non i processi di sintesi diretta degli idrocarburi (Cogasin Fischer) dal gas d'acqua.



1) Procedimento di polimerizzazione delle olefine, caratterizzato da ciò, che le olefine gassose, eventualmente in miscela tra loro, vengono polimerizzate in presenza di catalizzatori gassosi.

2) Procedimento come in 1), secondo il quale le miscele gassose di olefine e di catalizzatori gassosi sono portate a contatto con un catalizzatore solido.

3) Procedimento come in 1) e 2), nel quale si usa quale catalizzatore gassoso, una sostanza che nelle condizioni di reazione, denota una natura acida.

4) Procedimento come in 3), in cui il catalizzatore gassoso contiene almeno un acido alogenidrico quale è l'acido cloridrico.

5) Procedimento come in 3), nel quale si usa come catalizzatore gassoso, una sostanza atta a dissociarsi o idrolizzarsi alla temperatura di reazione in almeno un prodotto di natura acida.

6) Procedimento come in 1) a 3), in cui il catalizzatore è costituito da un composto delle olefine dissociabile alla temperatura di reazione almeno in parte in una sostanza di natura acida.

7) Procedimento come in 6), in cui il catalizzatore è costituito da alogenuri alchilici, quali sono i rispettivi cloruri.

8) Procedimento come in 7), in cui il catalizzatore



è costituito da cloruro di isobutile.

9) Procedimento come in 2) a 7), in cui il catalizzatore solido contiene almeno una sostanza scelta tra gli ossidi e gli idrossidi di metalli polivalenti.

10) Procedimento come in 9), in cui il catalizzatore è costituito da sostanze contenenti ossido di alluminio, anche se allo stato di combinazione, aventi notevole superficie specifica quali sono i caolini e le bentoniti.

11) Procedimento come in 2), in cui si usa come catalizzatore gassoso l'acido cloridrico secco e quale catalizzatore solido l'ossido di alluminio.

12) Procedimento come in 11), in cui la temperatura è mantenuta fra 100°C e 250°C, ma preferibilmente tra 150°C e 200°C.

13) Procedimento come in 12), in cui si opera con forti velocità di passaggio sul catalizzatore solido per attenuare la formazione di polimeri alti, e che si fa ritornare in ciclo la miscela di catalizzatore gassoso e di olefine non polimerizzate.

14) Procedimento come in 13), in cui si impiegano miscele di varie olefine, mantenendo una temperatura abbastanza bassa per polimerizzare soltanto l'olefina contenente un atomo di carbone terziario, quale è l'isobutilene, e non le altre olefine presenti.

- 15) Procedimento come in 14), in cui si impiega una miscela di isobutilene e di isobutano, eventualmente contenente altri idrocarburi, per ottenere un prodotto di condensazione contenente isottene ed isettano.
- 16) Procedimento come in 13), secondo il quale si produce l'isettene per polimerizzazione selettiva delle olefine risultanti dalla disidratazione degli alcoli superiori ottenuti per sintesi dai gas d'acqua ricchi di alcool isobutilico.
- 17) Procedimento come in 1) a 12), secondo il quale si ottiene un prodotto costituito essenzialmente da isottene polimerizzando in fase gassosa una miscela complessa di idrocarburi provenienti dal frazionamento dei gas di cracking e contenente oltre all'isobutilene anche altri idrocarburi.
- 18) Procedimento come in 15), secondo il quale i prodotti di polimerizzazione ottenuti selettivamente in fase gassosa dalle frazioni di gas di cracking nonché dalle olefine derivanti dalla disidratazione degli alcoli superiori al metilico ottenuti per sintesi, vengono idrogenati per fornire carburanti particolarmente appropriati per motori a combustione interna ed aventi elevatissime proprietà antidetonanti.

31 Segretario  
*Dem*



MILANO 26 MARZO 1938  
RT.

ANNO XXV

ING. F. E. FUMERO