

Carburanti ad alto numero di ottano Sintesi dell'isottano dal gas d'acqua

La fabbricazione di carburanti a numero di ottano 100 o prossimo a 100, richiesti per motori ad alto rapporto di compressione, che interessano in particolare l'aviazione, si è sviluppata con l'impiego della frazione C_4 delle olefine dei gas di cracking. La polimerizzazione selettiva dell'isobutilene in essi contenuto può fornire delle quantità di idrocarburi isottonici che si prevede risulteranno insufficienti a coprire il fabbisogno sempre crescente di tali carburanti, tanto che per aumentarne la produzione si è indotti ad impiegare anche la frazione C_3 , o polimerizzandola insieme alla frazione C_4 oppure trasformando il propilene in essa presente in alcool isopropilico e quest'ultimo in etere isopropilico. Questo ha un numero di ottano maggiore dell'isottano, ma un minore potere calorifico. Pare però che anche per questa via non si riuscirebbe a coprire l'intero fabbisogno di carburanti a numero di ottano elevato, se tutta l'aviazione si orienterà verso l'impiego di tali carburanti, come si prevede debba avvenire in futuro. Occorrerà quindi aumentare o la disponibilità di gas olefinici, adottando particolari processi di cracking, o ricorrere ad altri procedimenti per la loro produzione.

Può apparire perciò interessante in certi paesi europei, per la sintesi dell'isottano, l'impiego di altre materie prime, oltre quelle provenienti dai prodotti petroliferi. L'isobutilene è ottenibile, con rese elevate per disidratazione dell'alcool isobutilico e quest'ultimo per sintesi dal gas d'acqua. Infatti qualora si alcalizzano i catalizzatori usati per la sintesi del metanolo, si ottiene, oltre questo, una miscela di alcoli superiori molto ricca in alcool isobutilico (oltre il 50 % degli alcoli presenti superiori al metilico) (1).

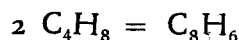
Nostre prove di disidratazione dell'alcool isobutilico a 350-400° su caolina e su bentonite hanno fornito rese quasi quantitative sull'alcool decomposto, e con appropriati tempi di contatto rese di trasformatio-

ne dell'80-90 % del teorico ad ogni passaggio, mentre il restante 10-20 % può venire recuperato per la quasi totalità e rimesso in ciclo.

Le nostre ricerche non si sono limitate alla preparazione dell'isobutilene, ed all'impiego dei noti processi di polimerizzazione, ma sono state estese allo studio di nuovi procedimenti che presentano semplicità e continuità di esercizio, tali cioè da prestarsi all'impostazione di una razionale produzione industriale.

La letteratura di questi ultimi anni è ricca di lavori e di brevetti riguardanti la polimerizzazione dell'isobutilene a di-isobutilene o isottene ed a polimeri più elevati (tri-isobutilene, tetra-isobutilene ecc.).

Uno studio termodinamico della reazione:

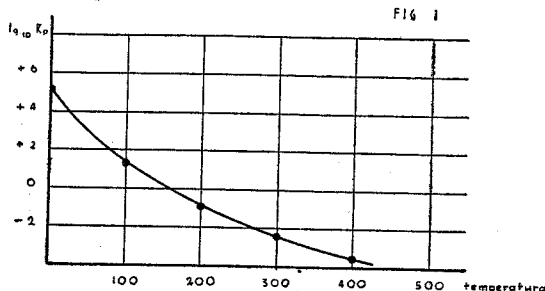


è stato eseguito recentemente da Parks e Todd (2) che ne determinarono la variazione di energia libera in funzione della temperatura. Dai valori della costante di equilibrio K_p si prevederebbero elevati rendimenti in isottene al di sotto di 200° a pressione ordinaria, ed anche a temperatura sopra i 200° qualora si operi sotto una pressione superiore. I valori del logaritmo decimale di K_p sono riportati per le diverse temperature sul diagramma della fig. 1.

I metodi indicati nella letteratura per la realizzazione su scala industriale di una produzione del dime-ro dell'isobutilene sono in massima parte gli stessi che vengono proposti per la polimerizzazione delle olefine in generale; la reazione può avvenire anche in assenza di catalizzatori ad elevate temperature e pressioni, ed a temperature minori in presenza di catalizzatori costituiti ad es. da alogenuri metallici o metalloidici ($AlCl_3$, BF_3) o da acidi minerali (specialmente da ac. solforico e da ac. fosforico) allo stato liquido o su supporto inerte, ed ancora da sostanze solide (silicati allu-

mina, fosfati, borati ed altri sali metallici ossigenati) a pressione ordinaria o più elevata. Nessuno di tali metodi è però scevro di inconvenienti al fine della produzione di isottene; per alcuni il principale difetto consiste nella inevitabile produzione di una vasta gamma di polimeri più elevati del dimero, per altri nelle basse rese di trasformazione (specialmente usando catalizzatori solidi), per altri ancora nel consumo di catalizzatore dovuto a reazioni secondarie cui esso partecipa.

Allo scopo di cercare di eliminare i principali degli inconvenienti descritti sopra abbiamo esaminato i



VALORI DI $K_p = \frac{[C_6 H_{16}]}{[C_2 H_4]^2}$ (Park e Todd)

diversi procedimenti orientandoci poi verso un sistema nuovo che ci ha consentito di ottenere la dimerizzazione dell'isobutilene con rese elevate a pressione ordinaria, mediante l'adozione di un catalizzatore gassoso in presenza di un catalizzatore solido.

Per passaggio di isobutilene contenente piccole quantità di acido cloridrico su allumina mantenuta ad una temperatura compresa tra 100-250° e attivata per calcinazione a 400-450°, abbiamo ottenuto come prodotto principale il dimero, accanto a polimeri più elevati ed a piccole quantità di cloruro di isobutile.

Il meccanismo della reazione principale, consistente nella formazione dell'isottene, può interpretarsi ammettendo la formazione di cloruro di isobutile come prodotto intermedio, il quale reagisce con una molecola di isobutilene libera, unendosi a costituire una molecola di isottene con contemporanea rigenerazione di una molecola di acido cloridrico.

Il fatto, da noi constatato sperimentalmente, che nelle stesse condizioni la reazione non si verificava affatto o si verifica assai più lentamente per le olefine a catena normale, conferma tale interpretazione essendo l'affinità dell'acido cloridrico per le iso-olefine maggiore di quella per le olefine normali (3).

E' interessante la cooperazione del catalizzatore gassoso con quello solido che presenta anche esso una azione specifica. Infatti abbiamo constatato che il caolino e la bentonite mostrano minore attività catalitica dell'allumina pura, mentre molte altre sostanze diverse (per esempio gelo di silice, cloruro di calcio, ecc.) non hanno alcuna azione anche in presenza di forti quantità di catalizzatore gassoso.

Allo scopo di determinare l'influenza dei diversi fattori sul rendimento e sulla composizione del prodotto e di stabilire le migliori condizioni per lo svolgimento della reazione, è stata eseguita una serie di esperienze sistematiche, i cui risultati sono espressi dai diagrammi delle figure riportate.

La velocità di passaggio del gas attraverso il catalizzatore è stata mantenuta costante e corrispondente a gr. 16,5/cmq/ora. Tutte le misure di gas si riferiscono alle condizioni ambientali (20° e 750 mm.) e perciò i tempi di contatto vengono espressi convenzionalmente dal rapporto tra il volume del catalizzatore ed il volume che occuperebbe il gas che lo attraversa in un secondo se fosse misurato nelle condizioni suindicate.

Il catalizzatore gassoso veniva aggiunto all'isobutilene prima della reazione, saturandolo per gorgogliamento in una soluzione diluita e di determinata concentrazione di acido cloridrico, mantenuta a temperatura costante, ed in quantità tale da assicurare che la concentrazione della soluzione stessa praticamente non vari durante ogni singola prova. La miscela umida di isobutilene e di acido cloridrico veniva essicata in una torre a cloruro di calcio prima di entrare nella camera di contatto, mantenuta a temperatura costante da un mantello di vapori di un liquido bollente a temperatura costante. Il tenore di acido cloridrico nel gas prima della reazione veniva controllato analiticamente.

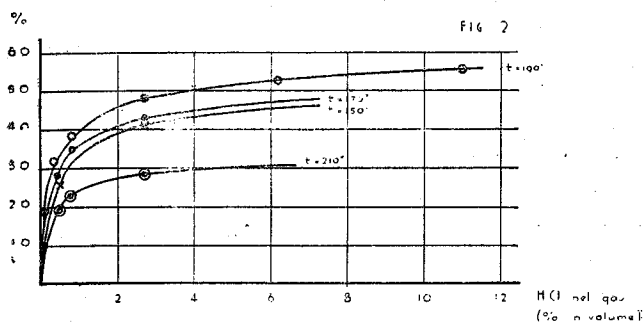
La superficie disponibile per lo scambio termico (2000 cmq. per litro di catalizzatore) permetteva di assicurare, malgrado la notevole esotermicità della reazione stessa, una sufficiente costanza della temperatura del catalizzatore, che veniva pure continuamente controllata. I gas dopo l'uscita dal basso dall'apparecchio di catalisi, venivano raffreddati per separare la massima parte del prodotto liquido di polimerizzazione; a scopo analitico l'isobutilene inalterato saturo a temperatura ambiente dei vapori dei liquidi precedenti, veniva condensato mediante raffreddamento a -80°.

Per determinare l'influenza dei diversi fattori (temperatura, tempo di contatto convenzionale, percentuale iniziale di ac. cloridrico nel gas) vennero eseguiti dei gruppi di prove diverse, variando uno per volta i fattori variabili; la temperatura veniva variata cambiando il liquido termostatico (acetato di butile p. e. 122°, acetato di isoamile p. e. 142°, cumolo p. e. 153°, anilina p. e. 184°, xilidina p. e. 226°).

Come catalizzatore venne usato in tutte le prove sistematiche da noi eseguite dell'allumina Blanc (dal cloruro di alluminio) in granuli compresi tra 0,5 ed 1 mm. Altri campioni di allumina, ottenuti per es. per idrolisi di alluminati alcalini, fornirono risultati praticamente identici.

Con il prolungarsi del funzionamento il catalizzatore diminuisce sensibilmente di attività, mentre

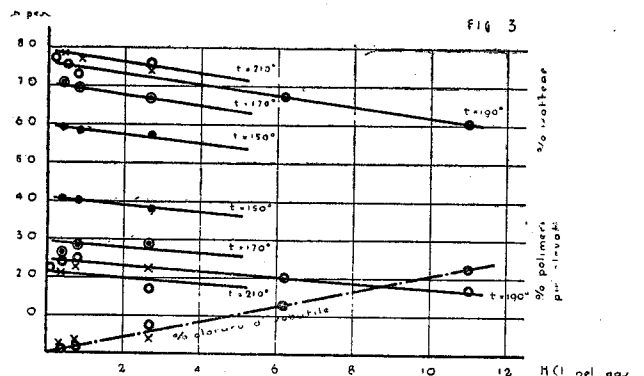
contemporaneamente ingiallisce, probabilmente a causa di assorbimento di piccole quantità di polimeri più elevati dell'isobutilene; per rapida calcinazione all'aria



RESE DI TRASFORMAZIONE PER OGNI CONTATTO IN FUNZIONE DELLA PERCENTUALE DI HCl NEL GAS PER DIVERSE TEMPERATURE (tempo di contatto convenzionale 5" 4)

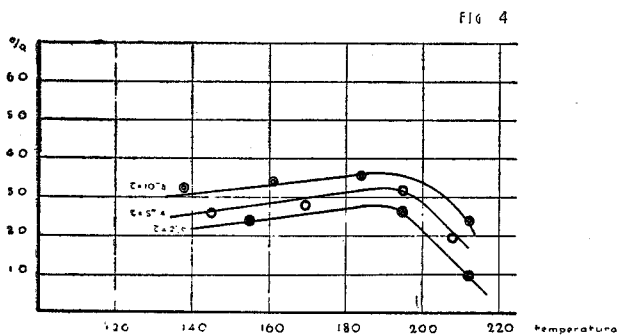
a 400-450° può essere però completamente rigenerato senza che si noti diminuzione di attività catalitica rispetto al catalizzatore nuovo.

Nella figura 2 sono riportati i diagrammi delle



COMPOSIZIONE DEL PRODOTTO IN FUNZIONE DELLA PERCENTUALE DI HCl NEL GAS PER DIVERSE TEMPERATURE (tempo di contatto convenzionale 5" 4)

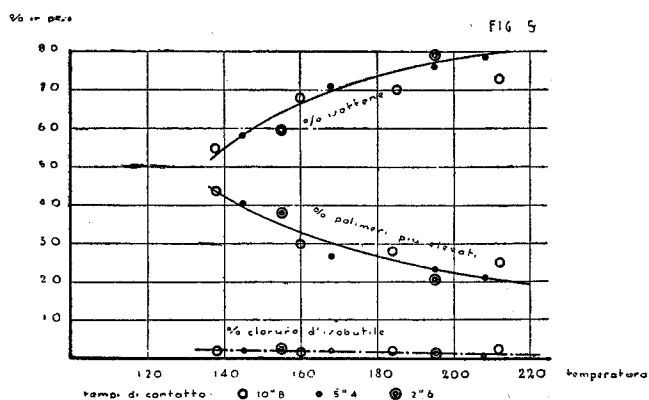
rese di trasformazione totale in funzione della percentuale volumetrica di acido cloridrico contenuto nell'isobutilene di partenza per temperature diverse (150°, 170°, 190°, 210°) e per un tempo di contatto convenzionale — 5,4"; nella fig. 3 sono riportate corrispondentemente le composizioni del prodotto ottenuto.



RESE DI TRASFORMAZIONE PER OGNI CONTATTO IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA PER DIVERSI TEMPI DI CONTATTO (HCl 0.38 % in volume)

Le rese di trasformazioni totali crescono col crescere del contenuto in acido cloridrico tendendo asintoticamente a diventare parallele all'asse delle ascisse.

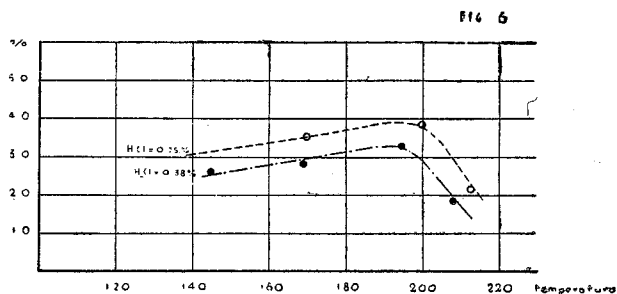
La curva più favorevole è quella corrispondente alla temperatura di 190°; a temperatura minore la trasformazione appare minore per la minore velocità di reazione, a temperatura superiore pure, ma per lo spostamento dell'equilibrio. La percentuale dei polimeri elevati risulta tanto più elevata quanto più bassa è la temperatura di lavoro; per temperature sufficientemente alte scende al di sotto del 20 %. La quantità di cloruro di isobutile cresce, come era da prevedersi, col crescere della quantità di ac. cloridrico, mentre non



COMPOSIZIONE DEL PRODOTTO IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA PER DIVERSI TEMPI DI CONTATTO (HCl 0.38 % in volume)

varia in pratica sensibilmente col variare della temperatura entro i limiti considerati.

Le figg. 4 e 5 mostrano rispettivamente le rese di trasformazione e la composizione del prodotto in funzione della temperatura e per i diversi tempi di contatto per una percentuale iniziale di ac. cloridrico nell'isobutilene del 0,38 % in volume e confermano le conclusioni già dedotte dalle precedenti figg. 2 e 3.

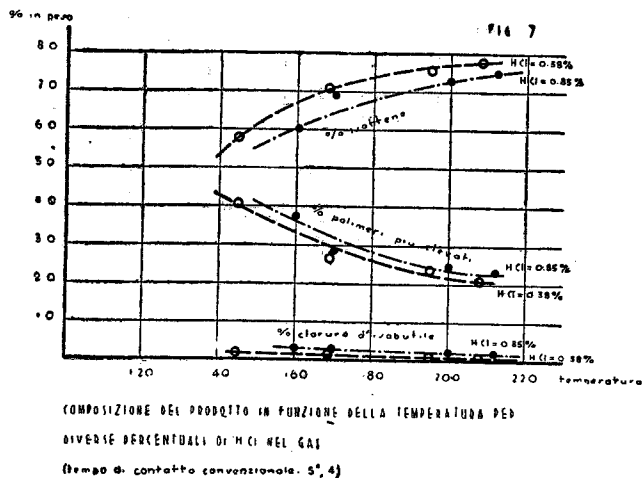


RESE DI TRASFORMAZIONE PER OGNI PASSAGGIO NEL CATALIZZATORE IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA PER DIVERSE PERCENTUALI DI HCl NEL GAS (tempo di contatto convenzionale 5" 4)

La temperatura ottima dal punto di vista della trasformazione risulta di 195°, ma dal punto di vista del contenuto in isottene sono preferibili le temperature più elevate. Scarsa influenza sulla composizione del prodotto ha il tempo di contatto, che è bene non sia troppo basso per ottenere rese di trasformazione abbastanza elevate.

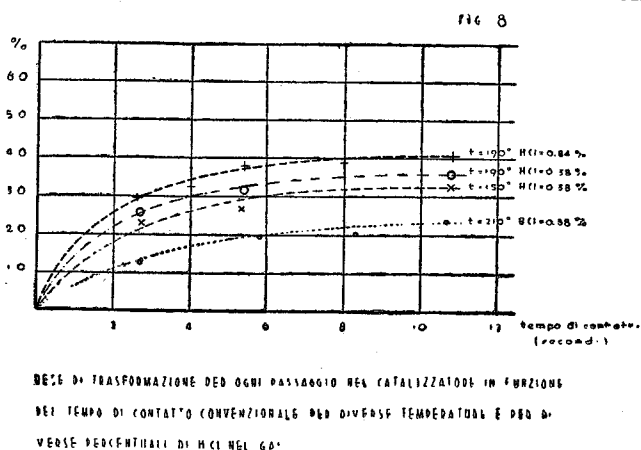
Analoghe conclusioni si deducono dalle figg. 6 e 7, che esprimono la variazione della resa di trasformazione e della composizione del prodotto in funzione della temperatura e per diverse percentuali di ac. clo-

ridrico, e da quelle delle figg. 8 e 9 sulle ascisse delle quali sono invece riportati i tempi di contatto convenzionali. Al crescere di questi ultimi oltre ad un certo limite le rese di trasformazione non crescono più sensibilmente mentre il contenuto percentuale di isotene nel prodotto polimerizzato diminuisce lentamente e linearmente con l'aumentare dei tempi di contatto.



Risulta dal complesso delle prove eseguite che, lavorando ad una temperatura di 180-200° con adatti tempi di contatto e con percentuali di ac. cloridrico intorno all'1 % si possono con questo metodo ottenere rese di trasformazione del 40 % ad ogni passaggio, ottenendo un prodotto contenente meno del 25 % di polimeri superiori al dimero e 1-2 % di cloruro di isobutile; accontentandosi di una resa di trasformazione minore, ad es. del 25-30 %, ed operando a temperature leggermente più alte si possono ridurre i polimeri superiori all'isotene a meno del 20 %.

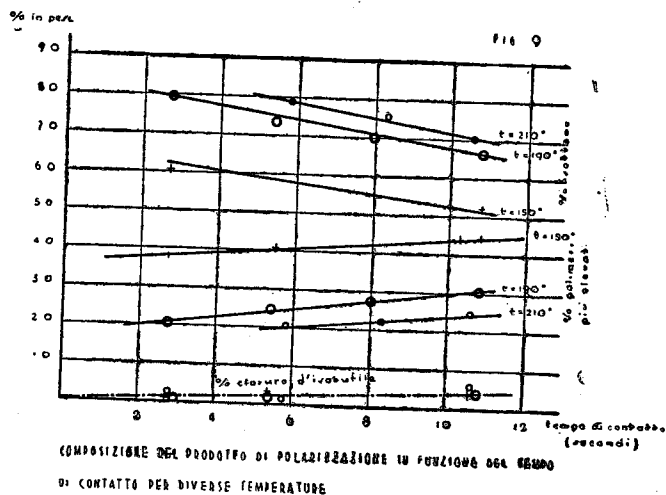
Siccome in pratica con opportuni scambiatori di calore è facile preriscaldare il gas di un centinaio di gradi, ne risulta che è sufficiente una trasformazione



del 20 % per raggiungere la temperatura di reazione senza somministrare calore dall'esterno ed in tal caso ridurre a quantità ancora minori le percentuali di polimeri alti.

L'isobutilene inalterato può essere fatto ritornare in ciclo. Per distillazione frazionata l'isotene (p. e. 102-108°) può essere separato dal cloruro di isobutile (p. e. 68-69°) e dai polimeri alti.

Durante lo svolgimento del presente lavoro siamo venuti a conoscenza della pubblicazione del brevetto americano 2.069.106 (Chemisches Zentralblatt 1937, I, 3906) (4). Quest'ultimo rivendica la polimerizzazione delle olefine alla temperatura di 300-400°, quindi molto più alte di quelle da noi adottate, e l'adozione di un catalizzatore ottenuto per calcinazione di un precipitato di idrato di alluminio su gelo di silice. L'olefina viene addizionata di un cloruro alchilico, il quale decomponendosi sul catalizzatore solido mette in libertà acido cloridrico, che funziona a sua volta da catalizzatore. Al fine di provocare la decomposizione dell'alogenuro alchilico è prescritto di aggiungere al catalizzatore solido dell'ossido di ferro o del cloruro di bario. Noi abbiamo eseguito prove di polimerizzazione di confronto dell'isobutilene ad isotene sostituendo all'acido cloridrico il cloruro di isobutile, mantenendo come catalizzatore solido l'allumina. L'aggiunta di sostanze solide atte a produrre la decomposizione dell'alogenuro è risultata superflua dato che an-



che con la sola allumina la scissione del cloruro di isobutile è risultata quasi completa.

Le condizioni ed i risultati di tali esperienze sono riportati qui sotto, confrontati con quelli che si avrebbero sostituendo al cloruro di isobutile un egual volume di acido cloridrico.

Temp.	Catalizzatore	Tempo di contatto	% iniziale in vol. del catalizzatore gassoso	Cloruro di isobutile decomp. %	Rese di trasfor. %
190°	C ₄ H ₉ Cl	5",4	8,7	93	38,5
190°	HCl	5",4	8,7	—	54,0

Il cloruro di isobutile come catalizzatore è molto meno efficace dunque dell'acido cloridrico a parità di concentrazione molecolare nel gas, come risulta dalla minore resa di trasformazione ottenuta (38,5 % in luogo di 54 %). La percentuale di omologhi superiori all'isotene è circa eguale nei due casi e perciò la sostituzione del cloruro di isobutile all'ac. cloridrico risulta svantaggiosa.

E' da prevedersi tuttavia che una sostituzione parziale, nel senso di far ritornare in ciclo assieme all'isobutilene ed all'ac. cloridrico inalterati anche il cloruro di isobutilene formatosi, risulta in pratica conveniente, permettendo di evitare un consumo di materia prima e di ac. cloridrico nella produzione di un sottoprodotto estraneo ai fini della produzione di isottene.

L'impiego di altri alogenuri alchilici diversi dal cloruro di isobutilene e di altri alogenuri alchilici terziari è invece da escludersi perchè nelle nostre condizioni sperimentali non esercitano alcuna azione catalitica, come hanno dimostrato nostre prove di confronto con cloruro di etilene e con ioduro di metile.

Prove di polimerizzazione da noi eseguite, nelle stesse condizioni di temperatura che si sono dimostrate le migliori per l'isobutilene, con altre olefine (etilene, propilene, butilene) diedero risultati completamente negativi; il che è in accordo, come già si è notato, con la minore reattività rispetto all'acido cloridrico delle olefine a catena normale rispetto a quelle a catena ramificata. Ciò permette di condurre la polimerizzazione selettivamente qualora si usino miscele di isobutilene con altre olefine, ottenendo anche quando si parte da miscele complesse un polimero liquido ad elevato contenuto in isottene.

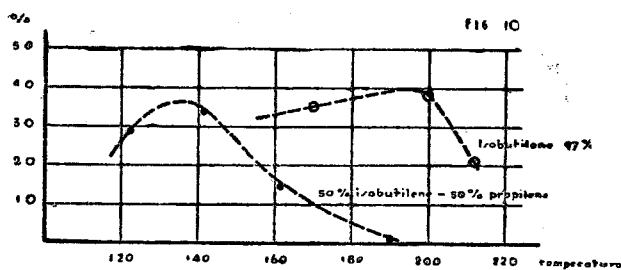
La presenza di un'altra olefina nel gas di partenza, che si comporta dal punto di vista dell'equilibrio della polimerizzazione dell'isobutilene come un gas inerte, ha naturalmente influenza sulla resa di polimerizzazione di quest'ultimo, causando sia uno sposta-

cientemente elevate è necessario operare a temperature notevolmente più basse rispetto al caso di impiego di isobutilene puro; la temperatura migliore nel caso di impiego di isobutilene al 50 %, dal punto di vista della resa di trasformazione, è di 130°. La composizione del prodotto polimerizzato risultò analoga a quella ottenibile, alla stessa temperatura, con isobutilene pu-

Il procedimento ora studiato può quindi venire impiegato per la produzione di isottene dai gas cracking ed anche dai gas ottenibili per disidratazione delle miscele greggie di alcoli superiori al metilici prodotti per sintesi dal gas d'acqua con catalizzatori alcalinizzati. In quest'ultimo caso l'isobutilene sarebbe mescolato con poco butilene normale ed alquanto propilene.

L'isottene è facilmente idrogenabile ad isottano sia in fase liquida che in fase gassosa, con rese praticamente quantitative. Ne risulta quindi la possibilità di ottenere dell'isottano dal gas d'acqua attraverso la sintesi dell'alcool isobutilico, con rese soddisfacenti mediante un procedimento svolgentesi a pressione ordinaria e facente uso di catalizzatori poco costosi e facilmente rigenerabili.

Interessante è il fatto che miscele equimolecolari di isobutilene e di isobutano si polimerizzano nelle condizioni sovraesposte, sebbene con velocità di reazione un poco minore che nel caso dell'isobutilene puro. Si ottiene così direttamente dell'isottano evitando l'idrogenazione dell'isottene. Il tenore dell'isottene nell'isottano così ottenuto è relativamente piccolo e consentirebbe l'impiego diretto del prodotto di polimerizzazione come carburante a numero di ottano 100.



RESE DI TRASFORMAZIONE PER OGNI PASSAGGIO NEL CATALIZZATORE IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA PER DIVERSE COMPOSIZIONI DEI GAS (Tempo di contatto 5', HCl 0,04%)

mento delle concentrazioni di equilibrio, sia una diminuzione della velocità di reazione.

Sono state eseguite prove a diverse temperature, con miscele gassose costituite da volumi eguali di propilene ed isobutilene. Le rese di trasformazione ottenute e calcolate rispetto all'isobutilene sono riportate nel diagramma di fig. 10, dove per confronto compaiono anche le rese ottenibili con isobutilene praticamente puro (77 %).

Risulta che per ottenere la polimerizzazione dell'isobutilene in presenza di altre olefine con rese suffi-

RIASSUNTO

Per passaggio di isobutilene, in presenza di quantità molto piccole di ac. cloridrico, a temperature inferiori ai 250° su allumina, si ottiene come prodotto principale una miscela dei dimeri dell'isobutilene (isottene) accanto a polimeri più elevati ed a piccolissime quantità di cloruro di isobutilene.

E' stata studiata sistematicamente l'influenza di diversi fattori (tempo di contatto, concentrazione del catalizzatore gassoso, temperatura) sulla resa di trasformazione e sulla composizione del prodotto. In certe condizioni la resa di trasformazione per ogni passaggio sul catalizzatore si eleva oltre il 50 %. La quantità di polimeri più elevati del dimero non è sensibilmente influenzata dal tempo di contatto e dalla quantità del catalizzatore gassoso (HCl) contenuto nell'isobutilene mentre lo è dalla temperatura. La quantità di tali polimeri più elevati del dimero nel prodotto polimerizzato può rimanere al di sotto del 20 % in peso per temperature sufficientemente elevate (sopra i 190°) n

sale abbastanza rapidamente con l'abbassarsi della temperatura.

L'isobutilene inalterato può rientrare in ciclo, e così pure le piccole quantità di cloruro di isobutile formatesi.

Risultando il metodo qui descritto di produzione dell'isottene perfettamente selettivo, può essere anche applicato direttamente nella utilizzazione di gas provenienti dalla disidratazione di miscele di alcoli superiori ad elevato contenuto in alcool isobutilico, ottenibili per sintesi ad alta pressione dal gas d'acqua.

Nelle stesse condizioni miscele equimolecolari di isobutilene ed isobutano forniscono per polimerizzazione dei prodotti con alta percentuale di isottano.

Istituto di Chimica Industriale del R. Politecnico di Torino. - 15 aprile 1938-XVI.

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. Natta e R. Rigamonti, *Giorn. Chim. Ind. e Appl.* 14, 17 (1932).
- (2) G. S. Parks e S. S. Todd, *Ind. Eng. Chem.* 28, 418 (1936).
- (3) Coffin, Sutherland e Maas, *Can. J. Research* 2, 167 (1930).
- (4) *General Motors Corp.* (F. H. Gayer), *Brev. Amer.* 2.068.016.

**Estratto da "LA RIVISTA ITALIANA DEL PETROLIO",
N. 65 del mese di Settembre 1938-XVI**
