

48
119
108
X CONGRESSO INTERNAZIONALE DI CHIMICA

G. NATTA E M. BACCAREDDA

Sintesi dell'isottano dal gas d'acqua

ESTRATTO DAGLI

ATTI DEL X CONGRESSO INTERNAZIONALE
DI CHIMICA - ROMA, 15-21 MAGGIO 1938-XVI

VOL. V.

R O M A
TIPOGRAFIA EDITRICE ITALIA
CORSO UMBERTO I, 21
1939-XVIII

Sintesi dell'isottano dal gas d'acqua

G. NATTA e M. BACCAREDDA (ITALIA).

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 isotte-nici 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 o aumentare 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 alcalinizzino i catalizzatori usati per la sintesi del metanolo, si ottiene, oltre a questo, una miscela di alcoli superiori, molto ricca in alcool isobutilico (oltre il 50 % degli alcoli presenti superiori al metilico ⁽¹⁾). La quantità di alcool isobutilico, ottenibile per sintesi del gas d'acqua, può superare i 50 gr. per mc. di quest'ultimo.

Nostre prove di disidratazione dell'alcool isobutilico a 350-400° su caolino o su bentonite hanno fornito rese quasi quantitative sull'alcool decomposto, e con appropriati tempi di contatto, rese di trasformazione 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 presentino 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 diisobutilene o isottene e a polimeri più elevati (triiisobutilene, tetraisobutilene, ecc.).

Uno studio termodinamico della reazione:



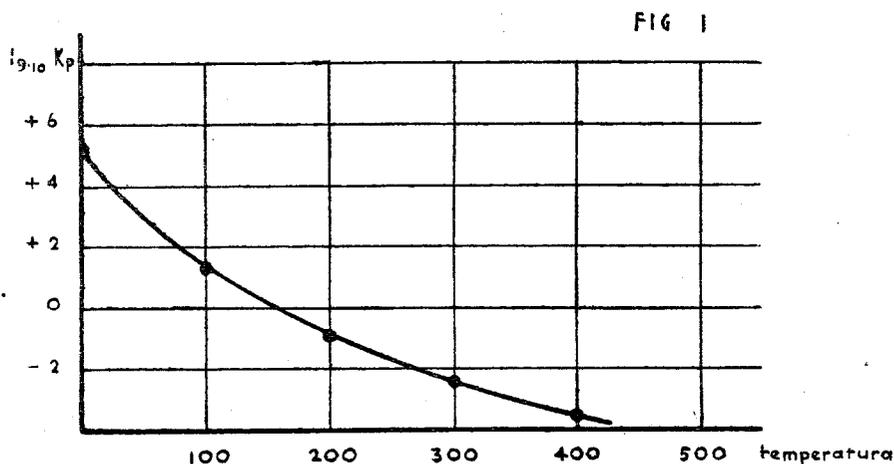
è stato eseguito recentemente da Parks e Todd ⁽²⁾ che ne determinarono la variazione di energia libera in funzione della temperatura. Dai valori della costante di equilibrio K_p si prevederebbero elevati rendimenti in isottene al disotto di 200° a pressione ordinaria, ed anche a temperature sopra i 200° 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 dimero 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

(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).

elevate temperature a pressioni, e a temperature minori in presenza di catalizzatori costituiti ad esempio da alogenuri metallici o metalloidici (AlCl_3 , BF_3 , ecc.) o da acidi minerali (specialmente H_2SO_4 ed H_3PO_4) allo stato liquido o su supporto inerte, ed ancora da sostanze solide (silicati, allumina, 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



VALORI DI $K_p = \frac{[\text{C}_8\text{H}_{16}]}{[\text{C}_4\text{H}_8]^2}$ (Danks e Todd)

(specie usando catalizzatori solidi), per altri ancora nel consumo di catalizzatori dovuto a reazioni secondarie alle quali questo partecipa.

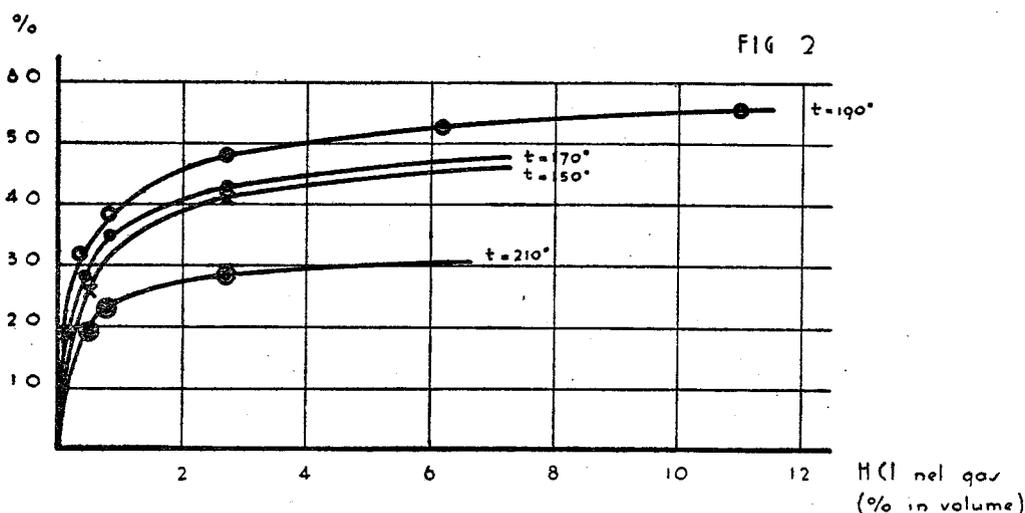
Allo scopo di cercare di eliminare i principali degli inconvenienti descritti sopra abbiamo esaminato i diversi procedimenti, orientandoci poi verso un sistema nuovo che ci ha consentito di ottenere la dimerizzazione dell'isobutilene con rese elevate a pressione ordinaria, mediante l'adozione di un catalizzatore gassoso in presenza di un catalizzatore solido.

Per il passaggio di isobutilene contenente piccole quantità di acido cloridrico su allumina mantenuta ad una temperatura compresa tra 100°-200° e attivata per calcinazione a 400-450°, abbiamo ottenuto come prodotto principale il dimero, accanto a polimeri più elevati e 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 la molecola libera di isobutilene, 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 verifica affatto o si verifica assai più lentamente per le olefine a catena normale, conferma tale interpretazione, essendo l'affinità per l'acido cloridrico delle isoolefine maggiore di quella delle olefine normali (3).



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

È interessante la cooperazione del catalizzatore gassoso con quello solido che presenta anch'esso un'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.

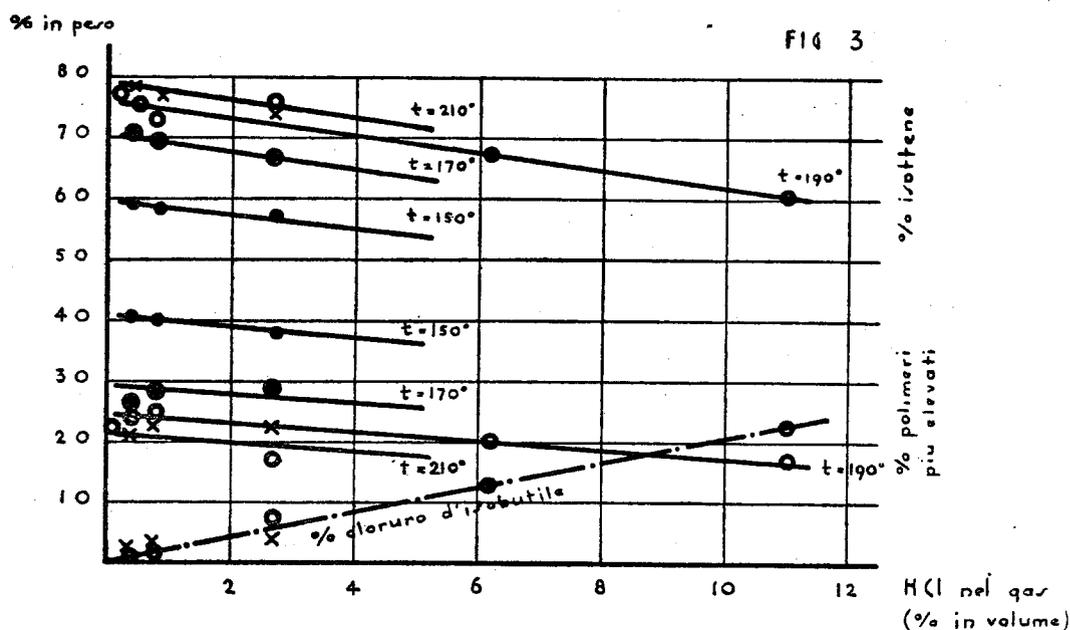
Allo scopo di determinare l'influenza dei diversi fattori sul rendimento e sulla composizione del prodotto e di stabilire le migliori condizioni per lo svolgimento della reazione è stata eseguita una serie di esperienze sistematiche, i cui risultati sono espressi dai diagrammi delle figure riportate.

La velocità di passaggio del gas attraverso il catalizzatore è stata mantenuta costante e corrispondente a gr. 16,5/cmq./ora. Tutte le misure

(3) COFFIN, SUTHERLAND e MAAS, Can. J. Research, 2, 167 (1930).

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 e 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, e in quantità tale da assicurare che la concentrazione della so



COMPOSIZIONE DEL PRODOTTO IN FUNZIONE DELLA PERCENTUALE DI HCl
NEL GAS PER DIVERSE TEMPERATURE

(tempo di contatto convenzionale: 5", 4)

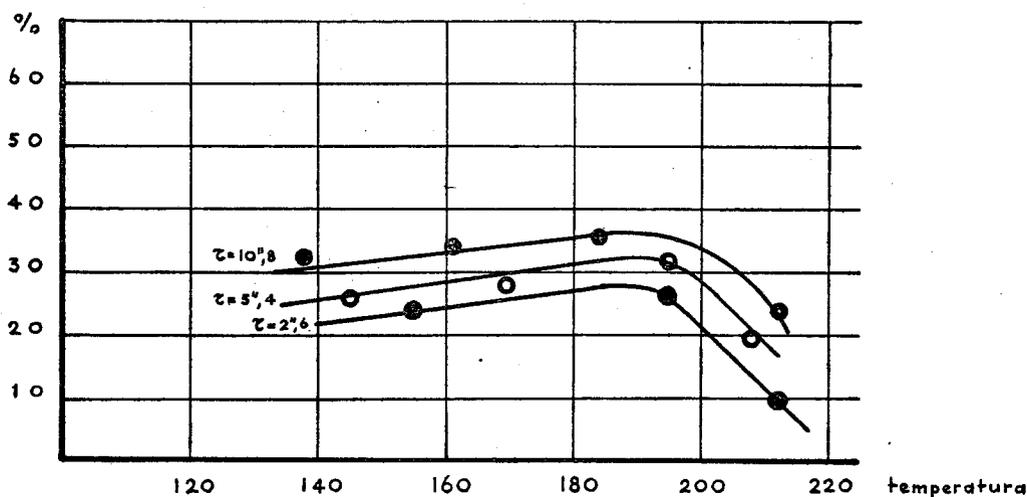
luzione stessa praticamente non variò durante ogni singola prova. La miscela umida di isobutilene e di acido cloridrico veniva essicata in una torre a cloruro di calcio prima di entrare nella camera di contatto, mantenuta a temperatura costante da un mantello di vapori di un liquido bollente a temperatura costante. Il tenore in 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 acido cloridrico nel gas) vennero eseguiti dei gruppi di prove diverse, variando uno per volta i diversi fattori; la temperatura veniva variata cambiando il liquido termostatico (acetato di butile p. e. 122° , acetato di amile iso p. e. 142° , cumolo p. e. 153° , anilina p. e. 184° , xilidina p. e. 226°).

FIG. 4



RESE DI TRASFORMAZIONE PER OGNI CONTATTO IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA PER DIVERSI TEMPI DI CONTATTO.

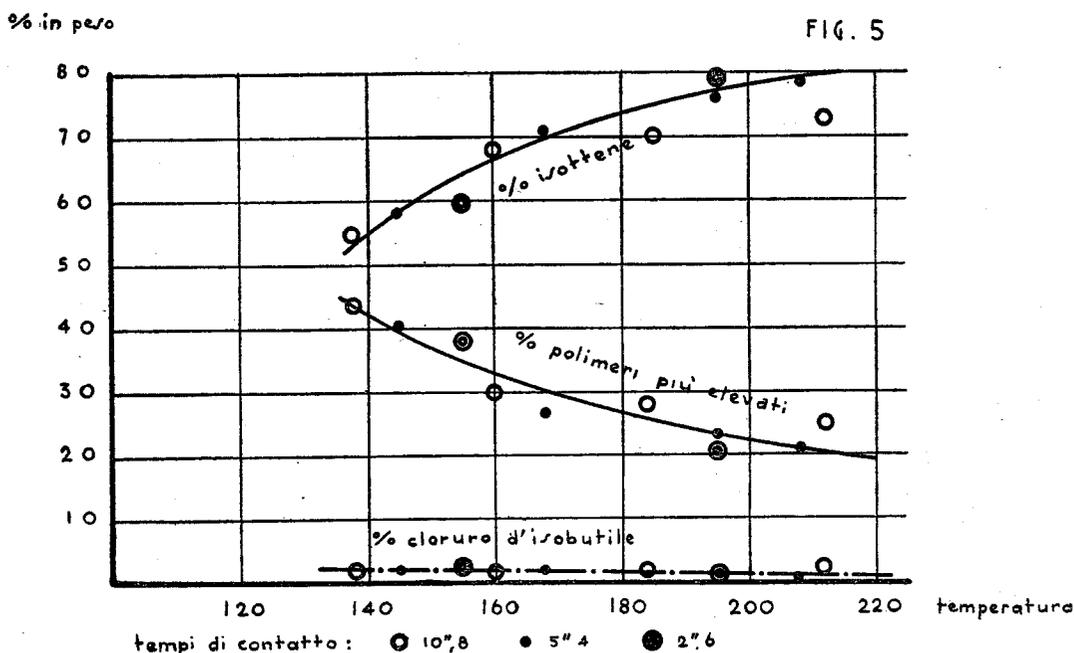
(HCl 0.38 % in volume)

Come catalizzatore venne usata in tutte le prove sistematiche da noi eseguite dell'allumina Blanc (dal cloruro di alluminio) in granuli compresi tra 0,5 e 1 mm. Altri campioni di allumina, ottenuti per esempio 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 dell'adsorbimento di piccole quantità di polimeri più elevati dell'isobutilene; per rapida calcinazione all'aria a $400-450^{\circ}$ può essere però completamente rigenerato senza che si noti diminuzione di attività catalitica sul catalizzatore rigenerato rispetto a quello nuovo.

Nella figura 2 sono riportati i diagrammi delle rese di trasformazione totali 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 $\tau = 5,4''$; nella figura 3 sono riportate corrispondentemente le composizioni del prodotto ottenuto.

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



COMPOSIZIONE DEL PRODOTTO IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA PER DIVERSI TEMPI DI CONTATTO

(HCl 0.38 % in volume)

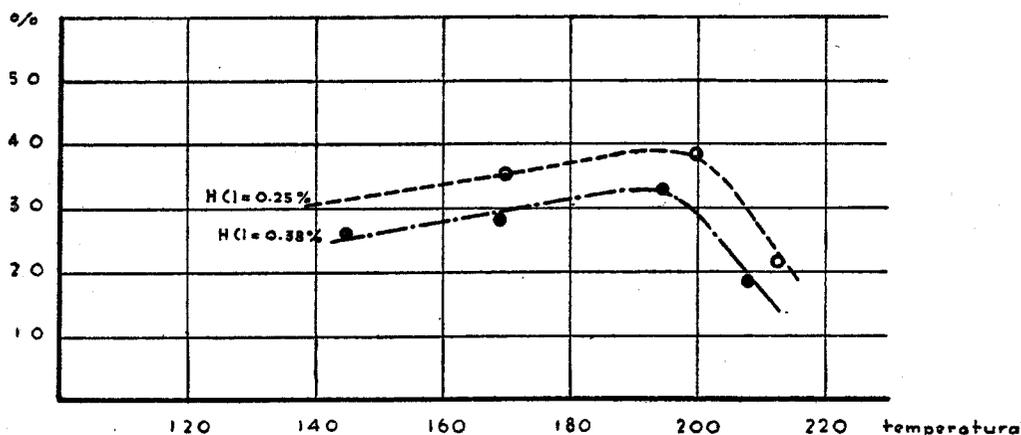
delle ascisse. La curva più favorevole è quella corrispondente alla temperatura di 190°; a temperatura inferiore la trasformazione appare minore per la minore velocità di reazione, a temperatura superiore pure, ma per lo spostamento dell'equilibrio. La percentuale dei polimeri elevati risulta tanto più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

tempi di contatto per una percentuale iniziale di acido cloridrico nell'isobutilene del 0,38 % in volume e confermano le conclusioni già dedotte dalle precedenti figg. 2 e 3. La temperatura ottima del punto di vista della resa di trasformazione risulta di 195° ma dal punto di vista del contenuto in isottene sono preferibili le temperature più elevate. Piccola 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

FIG. 6



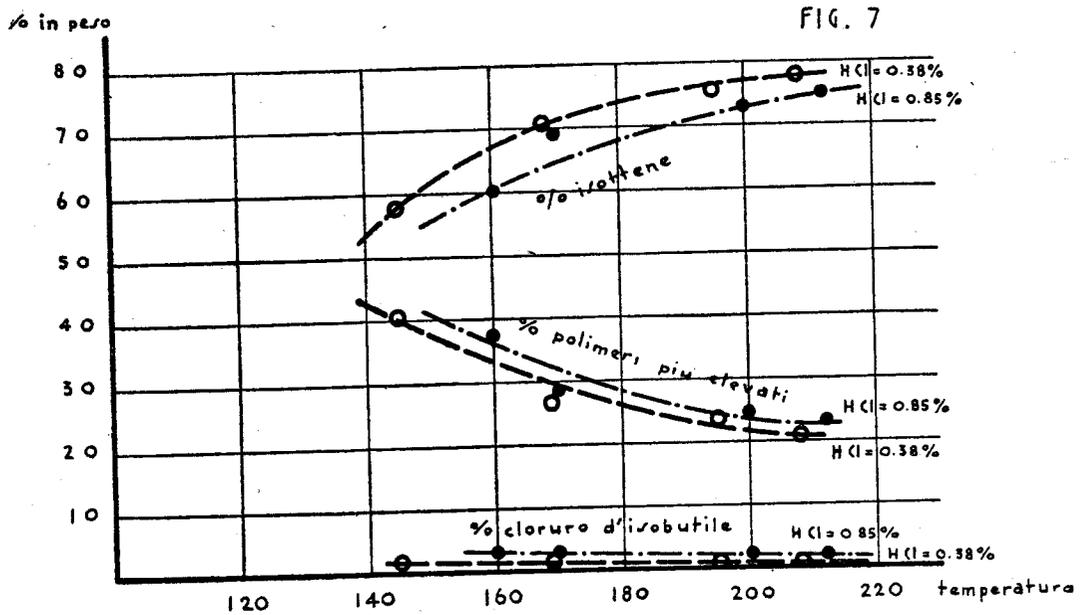
RESE DI TRASFORMAZIONE PER OGNI PASSAGGIO NEL CATALIZZATORE IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA PER DIVERSE PERCENTUALI DI HCl NEL GAS
(tempo di contatto convenzionale: 5", 4)

in funzione della temperatura per diverse percentuali di acido cloridrico, 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 un certo limite le rese di trasformazione non crescono più sensibilmente mentre il contenuto percentuale di isottene nel prodotto polimerizzato diminuisce lentamente e linearmente coll'aumentare dei tempi di contatto.

Risulta dal complesso delle prove eseguite che lavorando a temperature di 180-200° con adatti tempi di contatto e con percentuali di acido cloridrico intorno al 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

esempio del 25-30 %, e operando a temperature leggermente più alte si possono ridurre i polimeri superiori all'isottene 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 e in tal caso ridurre a quantità ancora minori le percentuali di polimeri alti.



COMPOSIZIONE DEL PRODOTTO IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA PER DIVERSE PERCENTUALI DI HCl NEL GAS.

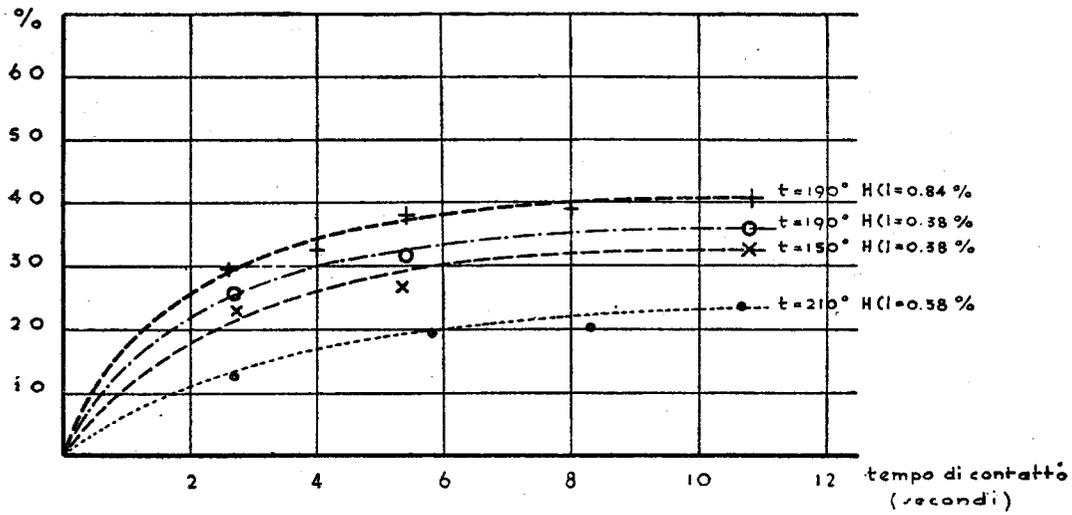
(tempo di contatto convenzionale: 5", 4)

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

Durante lo svolgimento del presente lavoro siamo venuti a conoscenza della pubblicazione del brevetto americano 2068016 (Chemisches Zentralblatt 1937, 1, 3906) (4). Quest'ultimo rivendica la polimerizzazione delle olefine a temperature di 300-400°, quindi molto più alte di quelle da noi adottate, e l'adozione di un catalizzatore ottenuto per calcinazione a bassa temperatura 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 fun-

(4) General Motors Corp. (F. H. Gayer), Brevetto americano 2068016.

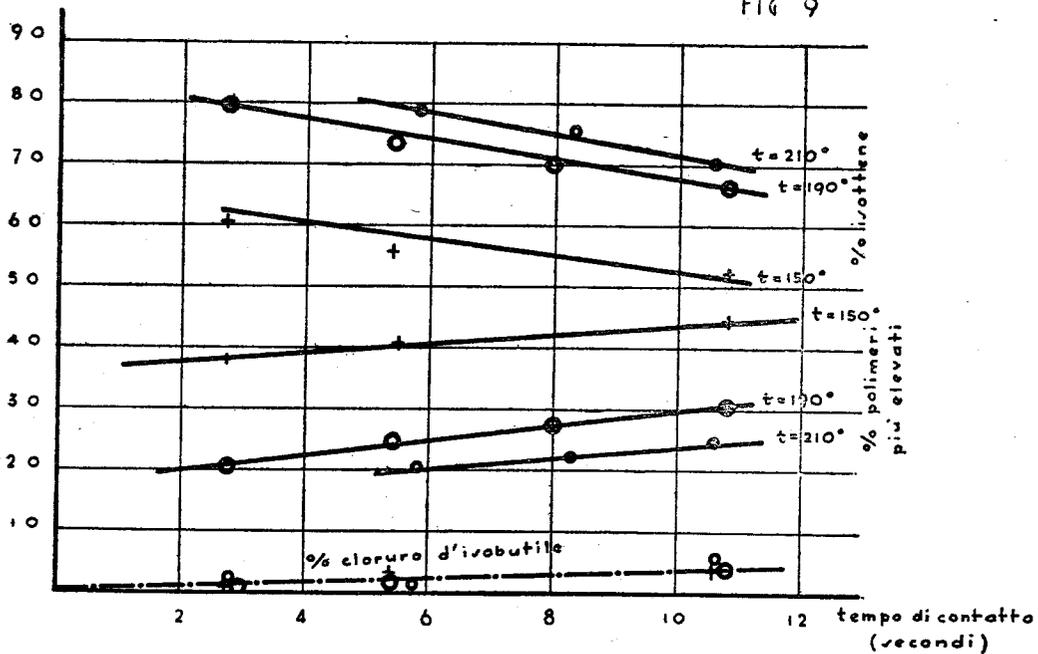
FIG. 8



RESE DI TRASFORMAZIONE PER OGNI PASSAGGIO NEL CATALIZZATORE IN FUNZIONE DEL TEMPO DI CONTATTO CONVENZIONALE PER DIVERSE TEMPERATURE E PER DIVERSE PERCENTUALI DI HCl NEL GAS

% in peso

FIG. 9



COMPOSIZIONE DEL PRODOTTO DI POLIMERIZZAZIONE IN FUNZIONE DEL TEMPO DI CONTATTO PER DIVERSE TEMPERATURE.

zione a sua volta da catalizzatore. Al fine di provocare la decomposizione dell'alogenuro alchilico è prescritto di aggiungere al catalizzatore solido ossido di ferro o cloruro di bario. Noi abbiamo eseguito prove di confronto di polimerizzazione del isobutilene ad isottene sostituendo all'acido cloridrico il cloruro di isobutilene mantenendo come catalizzatore solido l'allumina. L'aggiunta di sostanze atte a produrre la decomposizione dell'alogenuro è risultata superflua, dato che anche con sola allumina la scissione del cloruro di isobutilene risultò quasi completa. D'altronde i catalizzatori costituiti da allumina precipitata su gelo di silice, secondo quanto prescritto dal citato brevetto, presentano l'inconveniente, rispetto a quelli costituiti da sola allumina, di avvelenarsi più rapidamente, ed inoltre non possono, come questi ultimi, essere rigenerati per semplice calcinazione, perchè calcinati a temperatura alta diventano inattivi.

Le condizioni e i risultati di una prova effettuata impiegando il cloruro di isobutile come catalizzatore gassoso 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. dal catal. gassoso	Cloruro di isobutile decomposto %	Resa di trasfor. %
190°	C ₄ H ₉ Cl	5",4	8,7	93	38,5
190°	HCl	5",4	8,7	—	54,0

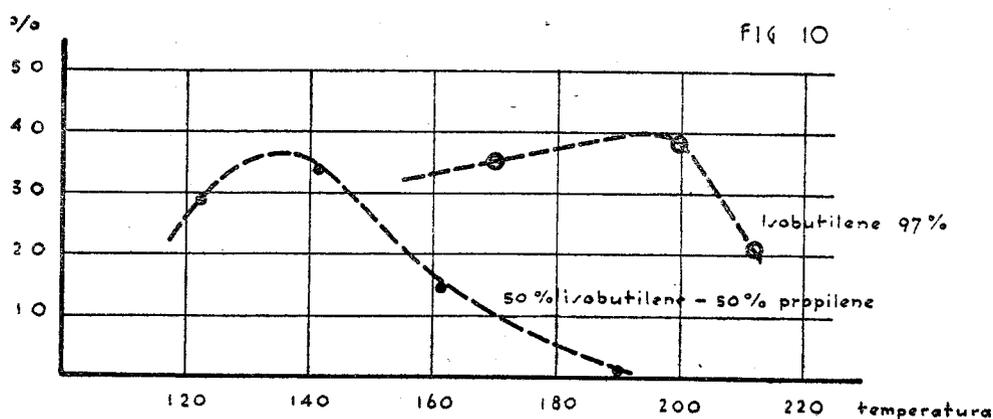
Il cloruro di isobutile come catalizzatore è molto meno efficace dell'acido cloridrico a parità di concentrazione molecolare nel gas, come risulta dalla minore resa di trasformazione ottenuta (38,5 % in luogo di 54). La percentuale di omologhi superiori all'isottene è circa eguale nei due casi e perciò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

È da prevedersi tuttavia che una sostituzione parziale nel senso di fare rientrare in ciclo, assieme all'isobutilene e all'acido cloridrico inalterati anche il cloruro di isobutile formatosi, risulti in pratica conveniente, permettendo di evitare un consumo di materia prima e di acido cloridrico nella produzione di un sottoprodotto estraneo ai fini della produzione di isottene.

L'impiego di altri alogenuri alchilici diversi dal cloruro di isobutile 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 li-



RESE DI TRASFORMAZIONE PER OGNI PASSAGGIO NEL CATALIZZATORE IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA PER DIVERSE COMPOSIZIONI DEL GAS.
(tempo di contatto: 5", 4 - HCl: 0,84 %)

quido ad elevato contenuto in isottene. Impiegando invece il catalizzatore solido descritto dal citato brevetto americano 2.068.016 il processo di polimerizzazione non risulta più selettivo.

La presenza di un'altra olefina nel gas di partenza, che si comporta, usando come catalizzatore solido l'allumina ordinaria, dal punto di vista dell'equilibrio di polimerizzazione dell'isobutilene come un gas inerte, ha naturalmente influenza sulla resa di polimerizzazione di quest'ultimo, causando sia uno spostamento delle concentrazioni di equilibrio, sia una diminuzione della velocità della reazione.

Sono state eseguite prove, a diverse temperature, con miscele gassose costituite da volumi uguali di propilene e isobutilene. Le rese di trasformazione ottenute e calcolate rispetto al isobutilene sono riportate nel diagramma della fig. 10, dove per confronto compaiono pure le corrispondenti rese ottenibili con isobutilene praticamente puro (97%).

Risulta che per ottenere la polimerizzazione dell'isobutilene in presenza di altre olefine con rese sufficientemente elevate è necessario operare a temperature notevolmente più basse rispetto al caso dell'impiego di isobutilene puro; la temperatura migliore, nel caso della miscela al 50 %, dal punto di vista della resa di trasformazione, è di 130°. La composizione del prodotto polimerizzato risultò analoga a quella ottenibile, alla medesima temperatura, con isobutilene puro.

Il procedimento ora studiato può quindi venire impiegato per la produzione di isottene dai gas di cracking e anche dai gas ottenibili per disidratazione delle miscele greggie di alcoli superiori al metilico, prodotto per sintesi dal gas d'acqua con catalizzatori alcalinizzati. In quest'ultimo caso, l'isobutilene sarebbe mescolato con poco butilene normale e con alquanto propilene. Nel caso di basse percentuali di isobutilene è conveniente operare sotto pressione in modo da elevare la pressione parziale dell'isobutilene stesso.

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 o poco elevata 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 sopra esposte, sebbene con velocità di reazione minore che nel caso dell'isobutilene puro. Si può così ottenere una miscela di isottene e di isottano.

R I A S S U N T O .

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

È stata studiata sistematicamente l'influenza dei diversi fattori (tempo di contatto, concentrazione del catalizzatore gassoso, temperatura) sulle rese 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 rispetto alla quantità di quest'ultimo non è sensibilmente influenzata dalla quantità del catalizzatore gassoso (HCl) contenuto nell'isobutilene, mentre lo è dal tempo di contatto e dalla temperatura. La quantità di tali polimeri più elevati del dimero nel prodotto polimerizzato può rimanere al disotto del 20 % in peso per temperature di reazione sufficientemente

elevate (sopra i 190°) ma sale abbastanza rapidamente coll'abbassarsi della temperatura.

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

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

Torino. — Istituto di Chimica Industriale del R. Politecnico, 1938-XVI.
