

22
124

G. NATTA

Nuovi procedimenti per la produzione sintetica d'isottano

Nuovi procedimenti per la produzione sintetica d'isottano

I conclusivi risultati raggiunti dagli studi intesi a stabilire le relazioni che intercedono tra struttura chimica e potere antidetonante dei diversi idrocarburi, hanno permesso di risolvere il problema della produzione industriale di carburanti ad elevate proprietà antidetonanti, ed in particolare di isottano.

La possibilità di adottare con l'uso di tali carburanti motori supercompressi permette infatti di elevare il rendimento termico in modo da ricondurre il consumo di carburante di circa il 30 % in confronto con le benzine comuni. Nella medesima proporzione viene quindi ad accrescersi la potenza del motore a parità di consumo e la sua autonomia a parità di potenza. Ciò interessa in modo particolare l'aviazione, tanto che è prevedibile che in un prossimo futuro tutti i motori aerei debbano funzionare ad isottano puro e con benzine a numero di ottano prossimo a 100.

L'impulso dato ovunque agli studi su tale argomento, ha fatto sì che in pochi anni 200 brevetti, relativi alla produzione di carburanti isottanici, siano stati pubblicati nei vari paesi.

Due sono le materie prime usate per la produzione di isottano: l'isobutilene e l'isobutano. Per dimerizzazione della prima e successiva e contemporanea idrogenazione del diisobutilene formatosi si ottiene isottano; come pure lo si ottiene direttamente per reazione dell'isobutano con l'isobutilene.

Tali materie prime non sono privilegio esclusivo delle Nazioni petrolifere, in quanto che l'isobutilene è ottenibile con rese praticamente quantitative per disidratazione dell'alcool isobutilico e quest'ultimo, per sintesi catalitica sotto pressione da ossido di carbonio ed idrogeno. Tale sintesi si può effettuare con gli stessi impianti usati per la sintesi del metanolo.

Data la possibilità di una produzione autarchica italiana di isottano, non limitata alla disponibilità di

isobutilene ottenibile dai gas di craking delle nostre raffinerie, è stata lungamente studiata da noi la polimerizzazione dell'isobutilene e si è così ritrovato un nuovo processo di dimerizzazione.

Descrizione del procedimento.

Introducendo l'isobutilene a pressione ordinaria, in presenza di piccole quantità (fino al 0,5 %) di acido cloridrico gassoso, su allumina a temperature comprese tra 150° e 250° si ottiene un prodotto costituito prevalentemente dal dimero dell'isobutilene: l'isottene, che ha proprietà antidetonanti anche migliori dell'isottano. La percentuale di isottene, direttamente idrogenabile ad isottano nel prodotto cresce col crescere della temperatura e col diminuire del tempo di contatto: per temperature superiori ai 200° e per tempi di contatto di alcuni secondi supera 85 %. Una parte dell'isobutilene rimane inalterata e può essere direttamente riintrodotta in ciclo; una piccola parte si trasforma invece in cloruro di isobutile. Dato però che tale composto catalizza la reazione di dimerizzazione in modo analogo all'acido cloridrico libero, può anch'esso essere riintrodotto in ciclo, previa separazione per distillazione frazionata della miscela di polimeri. D'altronde anche il triisobutilene per passaggio su allumina e bentonite a 250°-300° può essere convertito a sua volta, con rese elevatissime, in diisobutilene ed isobutilene, che viene pure rimesso in ciclo.

Tutta la materia prima di partenza salvo le piccole quantità (1-2 %) di polimeri superiori al dimero che si depositano sul catalizzatore solido, viene con tale metodo senza consumo di reattivi, e con la più semplice apparecchiatura, trasformata in diisobuti-

lene adoperabile come tale, o idrogenabile, con rese pure elevatissime, ad isottano sull'alcool isobutilico.

Col medesimo sistema, usando in luogo di isobutilene, miscele di isobutano e isobutilene, si può ottenere direttamente, sebbene con rese di trasformazione minori, l'isottano.

Durante il funzionamento, il catalizzatore solido perde parzialmente la sua attività per la deposizione su di esso di piccole quantità di prodotti di polimerizzazione elevati. Può essere però continuamente ed indefinitivamente rigenerato in breve tempo, per calcinazione all'aria, a 400°-450°.

Confronto tra il metodo italiano ed i procedimenti americani.

I metodi basati sull'assorbimento selettivo dell'isobutilene da parte di acido solforico di opportuna concentrazione si presentano paragonabili a quello sopra descritto per quanto riguarda la favorevole costituzione dei polimeri ottenibili (oltre 80 % di dimeri) e per le loro proprietà selettive, è però da ritenersi che importino un elevato consumo di catalizzatore, oltre che richiedere un notevole costo di impianto per il grande volume degli apparecchi di assorbimento necessari.

La sostituzione all'acido solforico di acidi fosforici in soluzione o fissati su vari supporti solidi elimina l'inconveniente del consumo del catalizzatore per la maggiore stabilità di questo acido; anche dal lato della selettività il metodo è soddisfacente, per contro si ha l'inconveniente della formazione di un prodotto contenente una vasta gamma di polimeri più elevati del dimero, la cui demolizione non è sempre facile; inoltre le basse rese di trasformazione ottenibile a pressione ordinaria costringono, per aumentarle, a lavorare sotto pressione con conseguente aumento del costo di impianto e di esercizio.

I metodi basati sull'impiego di alogenuri metallici o metalloidici ($AlCl_3$, BFl_3 , ecc.) sembrano accoppiare, al fine della produzione di isottano, gli svantaggi già lamentati per i due precedenti sistemi: consumo di catalizzatore e vasto campo di ebollizione dei prodotti ottenibili. Ancora meno favorevoli sono da ritenersi i processi a base di catalizzatori costituiti da metalli liberi o da loro ossidi ed i metodi basati sul semplice trattamento termico in assenza di catalizzatore.

È quindi da ritenersi che il processo italiano sopra descritto sia preferibile ai procedimenti tanto dal lato tecnico che economico.

Possibilità di produzione di isottano in Italia.

La quantità di isottano o di benzina di polimerizzazione ad alto numero di ottano, che può essere prodotta in Italia dai gas di cracking e di raffinazione del petrolio è relativamente limitata. Essa non sarebbe sufficiente a coprire il fabbisogno di benzina isottanica che richiederebbe la sola aviazione, se tutti i mo-

tori venissero costruiti per l'uso di carburanti a numero di ottano 100.

L'impianto in Italia che più si presterebbe alla produzione di isottano è quello di Porto Marghera, dove la produzione di gas di cracking può variare dai 20.000 ai 40 mila mc. al giorno; e dove già è prevista una vera separazione delle frazioni contenenti propano e propilene da quelle contenenti butano, butilene ed isobutilene.

Ma anche considerando l'utilizzazione dei gas provenienti dalla stabilizzazione della benzina, si giunge a delle previsioni di produzione di poche migliaia di tonnellate all'anno. Per tali ragioni abbiamo studiato la produzione di isottano dall'alcool isobutilico sintetico.

Con i nostri procedimenti di sintesi ad alta pressione degli alcoli dal gas d'acqua (procedimenti già provati su scala industriale), si ottiene da 1 mc. di gas depurato, corrispondente a Kg. 0,5 da carbonio, Kg. 0,36 di metanolo, oppure, cambiando il catalizzatore Kg. 0,12-0,14 di alcoli superiori, oltre Kg. 0,10-0,12 di metanolo.

Il tenore di alcool isobutilico degli alcoli superiori è di circa 50 %. Da un Kg. di alcool isobutilico, si può teoricamente ottenere Kg. 0,75, ed in pratica Kg. 0,7 circa, di isottene.

Siccome coi nostri procedimenti di gasificazione con ossigeno si ottiene mc. 1 di gas depurato ogni 0,5 Kg. di carbonio gasificato, ne risulta che da 1 tonn. di carbonio gasificato (oppure di 2.000 mc. di gas d'acqua depurato) si possono ottenere Kg. 720-750 di metanolo; oppure dirigendo la sintesi verso la produzione di alcoli superiori:

Kg. 240-250 di alcoli superiori compreso l'isobutilico più Kg. 200-240 di metanolo.

Oppure per utilizzazione dell'alcool isobutilico per la produzione di isottene:

Kg. 100-120 di isottene, più Kg. 120-140 di alcoli superiori diversi dall'isobutilico, più Kg. 200-240 di metanolo.

Tali rese riferite alla tonnellata di carbonio gasificato non tengono conto del consumo di combustibile per la produzione di vapore occorrente per diverse fasi della lavorazione.

La sintesi dell'isottano dal gas d'acqua risulta economicamente più oneraria, soprattutto a causa dell'elevato costo degli impianti, che non la produzione di isottano per polimerizzazione dell'isobutilene dai gas di cracking. Deve essere presa in considerazione nel caso che l'aviazione si orientasse verso l'impiego esclusivo di carburanti ad elevate proprietà antide-tonanti, perchè in tal caso risulterebbe insufficiente il quantitativo di benzine isottaniche ottenibili dai gas di cracking e di raffinazione del petrolio. Il nostro metodo di dimerizzazione dell'isobutilene ad isottene è naturalmente applicabile anche nell'isobutilene ed all'isobutano dei gas di cracking e perciò in un primo tempo si dovrebbe prendere una tale applicazione riservandosi in un tempo successivo l'applicazione all'isobutilene ottenibile dall'alcool isobutilico di sintesi.

TORINO - Istituto di chimica industriale, del R. Politecnico.